

Trabajo Fin de Grado



Grado en Ingeniería Mecánica

Departamento de ingeniería Térmica y Fluidos

# ANÁLISIS Y ESTUDIO DE CENTRAL DE CLC EN CICLO COMBINADO

**Alumno: José Manuel Vázquez Martínez**

**Tutor: Javier Villa Briongos**

Leganés, Febrero de 2015

Título: **Análisis y Estudio de Central de CLC en ciclo combinado**

Autor: José Manuel Vázquez Martínez

Tutor: Javier Villa Briongos

## EL TRIBUNAL

Presidente:

Vocal:

Secretario:

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 12 de Marzo de 2015 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de:

**Vocal**

**Secretario**

**Presidente**

## Resumen

Existen pruebas de un aumento en la temperatura media anual en la superficie de la Tierra en los últimos 200 años (Halmann y Steinberg, 2000) debido a los gases de efecto invernadero, siendo el principal responsable el  $CO_2$ . De acuerdo con el análisis realizado por el IPCC y IEA, la captura y almacenamiento de  $CO_2$  podría ser responsable de la reducción en un 19% de las emisiones totales de  $CO_2$ , suficiente para estabilizar el clima durante este siglo a un costo razonable. Este aspecto es importante, ya que los combustibles fósiles satisfarán la generación del 80% de la energía del siglo XXI y no hay sustitos para su uso en un futuro cercano. Esto, junto con la reducción de las emisiones de  $CO_2$  mundiales, hacen que la captura de  $CO_2$ , sean un conjunto de tecnologías muy atractivas, además de suplir las carencias actuales de las energías renovables.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la viabilidad y adaptación, a partir de los resultados obtenidos mediante la herramienta “Cyclepad”, de un central de ciclo combinado con esta tecnología. Para el ciclo Rankine, se tomó como referencia un ciclo con gastos másicos, presiones y temperaturas conocidas. Se intentó modelizar el ciclo de CLC para adaptarlo a este Rankine, pero finalmente hubo que modificar parámetros de ambos ciclos para permitir la integración de ambos.

La plante estudiada emplea como portador de oxígeno el cobre con un soporte de alúmina ( $\gamma - Al_2O_3$ ). Este portador tiene un gran número de horas de trabajo y no es perjudicial para la salud y el medio ambiente. Para el ciclo CLC las temperaturas del reactor de aire es de  $950^\circ C$  y en el combustible es  $900^\circ C$  y se ha empleado una turbina adicional de  $CO_2$  para expandir éste a la salida del reactor de combustible y mejorar el rendimiento. Para el ciclo Rankine se ha utilizado un ciclo con dos niveles de presión. La eficiencia térmica de la planta es de 37'03% y la potencia neta es de 141'810 MW.

## Abstract

There is now evidence of an increase in the average temperature on the surface of the Earth in the past 200 years (Halmann and Steinberg, 2000) due to greenhouse gases, being  $CO_2$  the main responsible of this. According to the analysis made by the IPCC and IEA, the  $CO_2$  capture and storage could be responsible to reduce 19% of total  $CO_2$  emissions, enough to stabilize the climate during this century at a reasonable cost. This is important, because the fossil fuel generation satisfy 80% of the energy of the century, and no replacers for use in a near future. This, along with reducing global  $CO_2$  emissions, makes the  $CO_2$  catch a set of very attractive technologies in addition to meeting the current shortcomings of renewable energy.

The aim of this work is to study the feasibility and adaptation, based on the results obtained by the "Cyclepad" software, of a combined cycle plant with this technology. For the Rankine, a reference cycle is taken with mass flow rates, pressures and temperatures known. Attempted to model CLC cycle to suit this Rankine, but eventually was necessary to modify parameters of both cycles to allow integration of both.

The plant employs as oxygen carrier copper with an alumina ( $\gamma - Al_2O_3$ ).. This carrier has a large number of working hours and is not harmful to health and the environment. CLC cycle has fixed for air reactor a temperature of 950°C and fuel reactor 900°C and has been used an additional  $CO_2$  turbine to expand the outlet stream of the reactor fuel and improve performance. Rankine cycle use two pressure levels. The plant thermal efficiency is 37'03% and the net power is 141'810 MW.

# Índice

1. <u>Introducción</u> .....	(11)
2. <u>Política energética y desarrollo sostenible</u> .....	(12)
2.1 Política energética mundial.....	(12)
2.2 Política energética en Europa.....	(13)
2.3 Política energética en España.....	(18)
2.4 Situar el proyecto dentro del marco político y tecnológico de generación de energía. Tecnologías actuales de captura de dióxido de carbono.....	(18)
2.5 Tecnologías para la captura de CO <sub>2</sub> alternativas.....	(20)
3. <u>Descripción del proceso de CLC</u> .....	(22)
3.1 Introducción.....	(22)
3.2 Estudios sobre eficiencia y rendimientos para la integración del CLC.....	(25)
3.3 Portadores de oxígeno.....	(27)
3.3.1 Conversión a CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O.....	(30)
3.3.2 Aspectos ambientales.....	(32)
3.3.3 Costes económicos.....	(33)
3.3.4 Aglomeración y materiales de soporte.....	(34)
3.3.5 Portadores de oxígeno basados en Níquel.....	(36)
3.3.6 Portadores de oxígeno basados en Hierro.....	(36)
3.3.7 Portadores de oxígeno basados en Cobre.....	(36)



5.1 Coste anual del portador.....	(77)
5.2 Coste anual del metano.....	(78)
<u>6. Bibliografía.....</u>	<u>(80)</u>
<u>7. Conclusión.....</u>	<u>(81)</u>
<u>Anexo.....</u>	<u>(82)</u>
1. Estudios sobre eficiencia y rendimiento del CLC.....	(82)
2. Depósitos de carbono.....	(84)
3. El ciclo combinado gas-vapor.....	(85)
3.1 Historia del ciclo combinado.....	(85)
3.2 Características del ciclo combinado.....	(85)
4. Ciclos combinados con un nivel de presión.....	(86)
5. Ciclos combinados con dos niveles de presión.....	(88)
6. Tecnología de los elementos del ciclo de vapor.....	(91)
6.1 Turbina de gas.....	(91)
6.2 Turbina de vapor.....	(92)
6.3La caldera de recuperación de calor (91)	
7. Aplicaciones y eliminación del $CO_2$ .....	(96)
8. Imagen ampliada del ciclo combinado.....	(99)

## Índice de figuras y tablas

- Fig 1. Evolución de la demanda energética mundial en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep).
- Fig 2. Evolución del consumo interior bruto en la UE de 2011 a 2030 (proyección).
- Fig 3. Consumo interior bruto en los estados miembros de la UE en 2011.
- Fig 4. Uso de energías renovables de diferentes países en la UE.
- Fig 5. Posibles conceptos de reactor para CLC: a) reactores de lecho fluidizado interconectados, b) reactores de lecho fijo alternos, c) reactor giratorio (Hakonsem et al.).
- Fig 6. Esquema de un proceso de CLC para combustibles gaseosos.
- Fig 7. a) Partículas de cobre por impregnación. b) Partículas de níquel mediante secado por pulverización.
- Fig 8. a) Conversión de  $CH_4$  a  $CO_2$  como función de la temperatura para diferentes materiales (Mattisson and Lyngfelt, 2001).
- Fig 9. Constante de equilibrio  $K_{eq}$  para la reacción de reducción con  $H_2$  y  $CO$  en diferentes sistemas de reducción (J. Adánez et al.).
- Fig 10. Evolución del precio de los metales necesarios para producir los portadores de oxígeno durante los últimos 5 años (Dólares/Kg).
- Fig 11. Resumen de los tiempos de operación en unidades continuas para CLC y CLR con diferentes metales.
- Fig 12. Central de ciclo combinado y sus principales componentes.
- Fig 13. Caso Base de CLC en ciclo combinado.
- Fig 14. CLC en ciclo combinado y un recalentamiento.
- Fig 15. CLC en ciclo combinado con recalentamiento y recuperación de escapes.
- Fig 16. Diagrama simplificado del ciclo Brayton con caso base de CLC para central gas-vapor.
- Fig 17. Ciclo Rankine con dos niveles de presión de un ciclo combinado gas-vapor.
- Fig 18. Diagrama simplificado del ciclo Rankine con dos niveles de presión.
- Fig 19. Central de ciclo combinado gas-vapor con CLC y turbina de  $CO_2$ .
- Fig 20. Diagrama en Cyclepad del Ciclo Brayton con CLC y turbina de  $CO_2$ .
- Fig 21. Diagrama en Cyclepad del Ciclo Rankine con dos niveles de presión.
- Fig 22. Diagrama en Cyclepad del Ciclo Combinado gas-vapor.



Fig 23. Temperaturas, presiones, gastos másicos y entalpías en los intercambiadores en el ciclo Rankine.

Fig 24. Temperaturas y presión en los intercambiadores en el ciclo Brayton.

Fig 25. Resultados de la planta con temperatura de salida de 400°C (izda.) y 350°C (dcha.) a la salida del intercambiador de baja presión del ciclo de vapor y con todos los componentes con rendimiento 100%.

Fig 26. Resultados para la bomba de AP (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada, procedente del desgasificador y con el gasto másico total menos la derivación de parte del agua al circuito de BP, así como a la salida.

Fig 27. Aumento de la temperatura de 69'59°C procedente de la salida de la bomba de AP a 350°C para la primera expansión de la turbina a 100 bares.

Fig 28. Disminución de la temperatura de 350 a 155'5°C

Fig 29. Resultados para la bomba de BP (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada y a la salida.

Fig 30. Aumento de la temperatura de 69'14°C procedente de la salida de la bomba de BP a 200°C para inyectar el vapor con el resultante tras la primera expansión de la turbina.

Fig 31. Disminución de la temperatura de 155'5 a 69'11°C

Fig 32. Condiciones de las corrientes a la salida del Splitter 2 (gastos másicos y título de vapor).

Fig 33. Disminución de la temperatura de 69'11 a 29'79°C (temperatura de condensación).

Fig 34. Resultados para la bomba de condensado (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada tras la última expansión y a la salida.

Fig 35. Resultados para el compresor (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada en condiciones atmosféricas y compresión a la salida para los reactores presurizados.

Fig 36. Incremento de las temperaturas y gastos másicos a la entrada del reactor (S17) a la salida tras la captación del oxígeno por el portador (S19) y del portador (S20).

Fig 37. Disminución de la temperatura de 950 a 478'5°C (temperatura a la entrada para el intercambiador de baja presión).

Fig 38. Incremento de las temperatura de 69'14(líquido) a 200°C (vapor).

Fig 39. Disminución de las temperatura de 478'5 a 463'1°C

Fig 40. Incremento de las temperatura de 69'59(líquido) a 350°C (vapor).

Fig 41. Disminución de la temperatura de 463'1 a 85°C

Fig 42. Disminución de la temperatura de 900 a 492'7°C

Fig 43. Resultados de la planta modelada como motor térmico.

Fig 44. Ciclo combinado gas-vapor con un nivel de presión. Relación entre la carga de la turbina de vapor, el rendimiento de la caldera y la variación del contenido en humedad del vapor en la última rueda para diferentes presiones.

Fig 45. Ciclo combinado gas-vapor con un nivel de presión. Relación entre la carga de la turbina de vapor, el rendimiento de la caldera y la variación del contenido en humedad del vapor en la última rueda para diferentes temperaturas de vapor.

Fig 46. Ciclo Rankine con dos niveles de presión de un ciclo combinado gas-vapor (12)

Fig 47. Relación entre potencia de la turbina de vapor y temperaturas del vapor para un ciclo combinado gas-vapor con dos niveles de presión.

---

Tab 1. Capacidad portadora para diferentes metales/parejas de óxido de metal.

Tab 2. Propiedades de metales/óxidos metálicos adecuados para su uso como portadores de oxígeno. MW: peso molecular, MP: punto de fusión, BP: punto de ebullición.

Tab 3. Capacidad portadora de oxígeno ( $R_o^a$ ) de diferentes partículas (Oxygen carrier). También se muestra el porcentaje de metal en el material de soporte (Metal loading %).

Tab 4. Vida de los portadores de oxígeno.

# **1. Introducción**

En la última década se han hecho progresos significativos hacia una mejor comprensión del clima en el Planeta, así como del impacto del cambio climático a largo plazo en él. Existen pruebas de un aumento en la temperatura media anual en la superficie de la Tierra en los últimos 200 años (Halmann y Steinberg, 2000). Este aumento de la temperatura se conoce comúnmente como “calentamiento global”.

Se ha establecido que la emisión de gases de efecto invernadero (por ejemplo:  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $CH_4$ ) son la principal causa del calentamiento global, siendo el  $CO_2$  el que representa la mayor contribución al efecto invernadero debido a dos factores. El primero es que el  $CO_2$  representa la mayor cantidad de emisiones de estos gases a nivel global, con porcentajes que llegan al 75%. El segundo es su tiempo de permanencia en la atmósfera, ya que el tiempo de vida del  $CO_2$  debido a la quema de combustibles fósiles puede llegar a 300 años, y más del 25% permanece para siempre en ésta. Las estadísticas muestran que las emisiones de  $CO_2$  resultantes de la actividad humana han llevado a un aumento en la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera, desde un nivel preindustrial de 280 a 390ppm en 2010. Para asegurar que el aumento de la temperatura media es inferior a 2°C, considerado como el límite para evitar los cambios más catastróficos en la Tierra, las concentraciones de  $CO_2$  no deben superar las 450 ppm. La combustión de combustibles fósiles libera una enorme cantidad de dióxido de carbono a la atmósfera. Se estima que la generación de energía contribuye hoy en día a cerca de un tercio del dióxido de carbono total liberado por este tipo de combustibles (Lyngfelt et al., 2001).

En 1997, el Protocolo de Kyoto fue ratificado por la mayoría de los países desarrollados. En él se establecen las bases para, en un esfuerzo internacional, reducir las emisiones de  $CO_2$ . Un posible enfoque para reducir al mínimo estas emisiones es una mejora en el uso de los recursos energéticos renovables como por ejemplo la biomasa o las energías solar y eólica. Estas fuentes de energía alternativas tienen la ventaja intrínseca de no generar  $CO_2$  o contribuir con unas emisiones nulas de dióxido de carbono. Sin embargo, en la actualidad con su estado de desarrollo y/o disponibilidad, estas tecnologías energéticas alternativas no pueden sustituir completamente la generación de energía basada en combustibles fósiles. El modelo energético de los países define el posicionamiento de cada país con respecto a un modelo de crecimiento sostenible económica, social y ecológicamente. La situación energética actual se caracteriza por estar sometida a tendencias contradictorias entre sí que requieren una política innovadora capaz de tratar varios problemas a la vez.

## 2. Política energética y desarrollo sostenible

### 2.1 Política energética mundial

En una perspectiva de medio y largo plazo, la mayoría de analistas de la situación energética a nivel mundial, ponen de manifiesto que el agotamiento gradual de los recursos energéticos fósiles, fundamentalmente el petróleo, y las incertidumbres geopolíticas de las que depende su suministro, requieren desarrollar políticas energéticas que reduzcan de forma radical la dependencia de los combustibles fósiles y lleven lo antes posible a un modelo energético sostenible. La actual situación financiera y económica mundial añade más dificultades a los ya difíciles retos que debe abordar la industria petrolera mundial a corto plazo. En este sentido, hay que destacar la intervención de Nobuo Tanaka, Director General de la Agencia Internacional de la Energía, el 28 de octubre de 2008 en la cumbre “Oil & Money” donde afirmó que la actual crisis financiera puede retrasar los proyectos petrolíferos y conducir a un serio hundimiento de la oferta.

El petróleo y otros combustibles fósiles como el carbón y el gas natural, se consolidaron durante el siglo XX como la base de la matriz energética, tanto por los costos de producción y de transporte como por la multiplicidad de usos. A corto plazo no se prevé un cambio significativo en esta situación, a pesar de lo limitado de los yacimientos o de las consecuencias ambientales de su utilización.

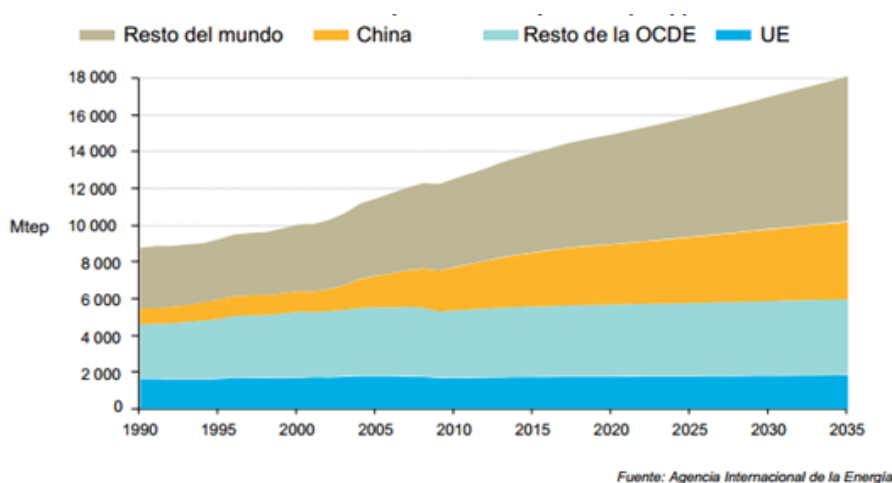


Fig 1. Evolución de la demanda energética mundial en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep).

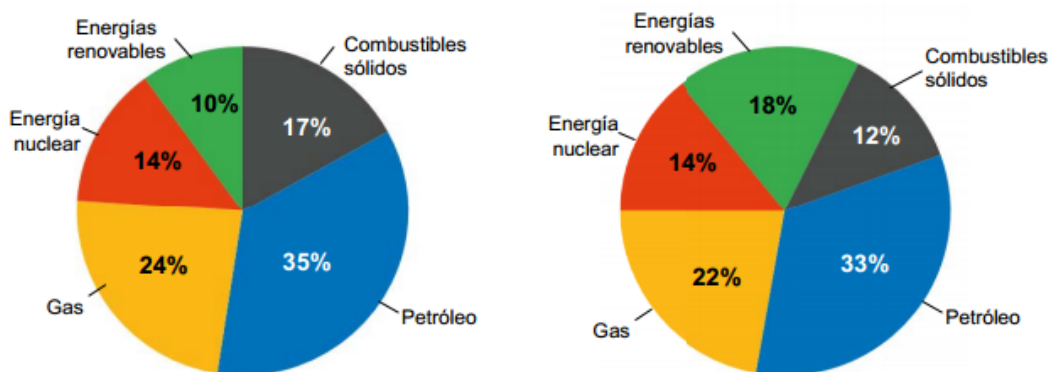
Principalmente el crecimiento de grandes economías recientemente industrializadas como China, India, Brasil y otros países, incrementa sustancialmente la demanda global de energía, ejerciendo una presión al alza sobre los precios y acortando aun más los plazos para posibles reducciones drásticas en el suministro. El 70% del aumento estimado de la demanda de energía, para el próximo cuarto de siglo, tiene su origen en los países en desarrollo. China, por sí sola, sería responsable por el 30% de ese aumento. Casi la mitad del consumo de energía primaria está destinada a la producción de electricidad, y un quinto se destina a los medios de transporte (casi totalmente en forma de derivados de petróleo).

La relación directa entre el consumo de energía basado en fuentes emisoras de carbono con el cambio climático global, hace del cambio de modelo energético necesario. El “Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático” presentado en Valencia en noviembre de 2007 pone de relieve la enorme presión a que se ve sometida la atmósfera debido a las emisiones de gases con efecto invernadero, que puede conducir a cambios notables en el clima. De este análisis, también se deduce la urgencia del cambio del modelo energético a escala mundial. (1) (2) (5)

## 2.2 Política energética en Europa

La política energética en Europa se caracteriza por un alto consumo y su dependencia con el exterior. Hoy se importa alrededor del 50% de la energía. Esta cifra podría incrementarse hasta un 65% antes de 2030. Las fuentes de energía predominantes en Europa han sido: carbón (S. XIX) y petróleo (S. XX). Pero si continúan las actuales tendencias, la producción mundial de  $CO_2$ , que supone 75% de la totalidad de los gases de efecto invernadero, aumentará un 55% antes de 2030. Se prevé que las emisiones de la UE van a aumentar un 5% durante este período.

El S. XXI se caracterizará por eliminar al petróleo como fuente de energía principal. El gas natural y otras energías renovables continuarán. Los principales sectores energéticos se dividen en: sector eléctrico, gasista, del petróleo y derivados de éste. De media las necesidades de consumo interior bruto en la UE están cubiertas energéticamente de la siguiente manera: 35 % petróleo, 24 % gas, 17 % combustibles sólidos (carbón), 14 % energía nuclear, 10 % energías renovables (energía hidráulica o eólica). De aquí a 2020, debe reducirse casi una quinta parte de la capacidad total de producción de carbón de la UE.



Fuente: Comisión Europea

Fig 2. Evolución del consumo interior bruto en la UE de 2011 a 2030 (proyección).

Por ello, esta es la primera vez en que la UE ha decidido desarrollar una Política Energética Común adecuada para enfrentarse a estos desafíos. La política energética de la UE ha conseguido llevar a cabo una política en temas de energía común.

Entre los pasos más destacables a lo largo de la historia se encuentran los Tratados CECA Y EURATOM, la Directiva de 1968 sobre el stock de petróleo de 65 días ó la crisis del petróleo de 1973-1979. Tras la crisis del petróleo, el Consejo de Ministros propuso a la Comisión Europea llevar a cabo ciertas prácticas en materia de energía.

En 2007 el Consejo estableció una serie de estrategias para los próximos años. La conocida como estrategia 20-20-20 para el 2020: 20% de reducción del consumo (en edificios y transportes principalmente), 20% de energías renovables y 20% de reducción de emisiones (un 10% en transportes y el 10% restante en biocombustibles), con posibilidad de aumentar hasta el 30% tomando como referencia los niveles de 1990. Cumplir el objetivo de la UE del 20 % de eficiencia energética de aquí a 2020 significa ahorrar el equivalente a 1 000 centrales eléctricas de carbón o 500 000 turbinas eólicas. La Comisión presentó una política completa e integrada sobre energía y cambio climático para Europa en enero 2007. A pesar de su contenido y objetivos, altamente ambiciosos, el documento fue aprobado por todos los Estados miembros de la Unión Europea durante la Presidencia alemana.

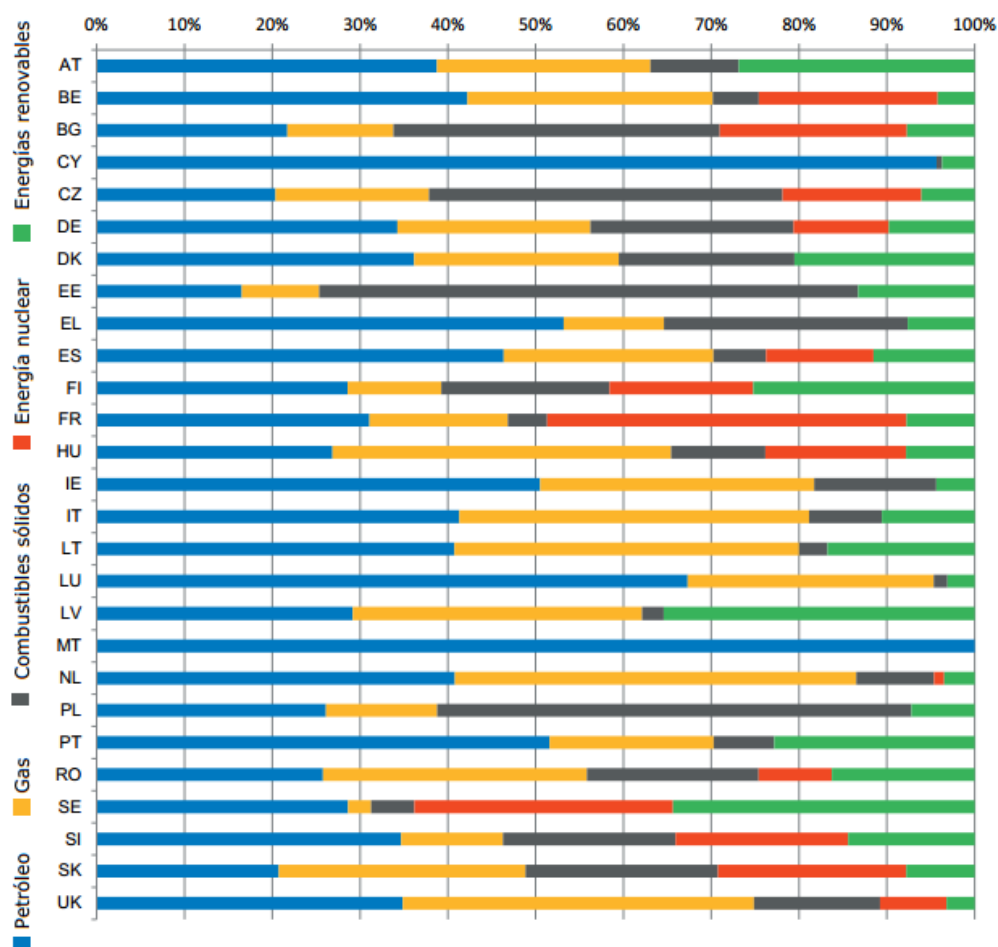


Fig 3. Consumo interior bruto en los estados miembros de la UE en 2011.

En 2010 La Comisión Europea fue consciente de la dificultad de alcanzar realmente estos objetivos, aunque el Consejo de Ministros insiste en mantener dichos objetivos. Será necesario un billón de euros las inversiones que necesita el sector energético en los próximos 10 años. La UE necesitará hacer más con unos objetivos cada vez mayores y que implican una reducción del 30% antes de 2030. Finalmente entre el 2030 y 2050 se deberán reducir las emisiones de gases de efecto invernadero entre 80% y 95%.

Por tanto es necesario transformar progresivamente Europa en una economía altamente eficiente en el uso de la energía y con unas bajas emisiones de  $CO_2$ .

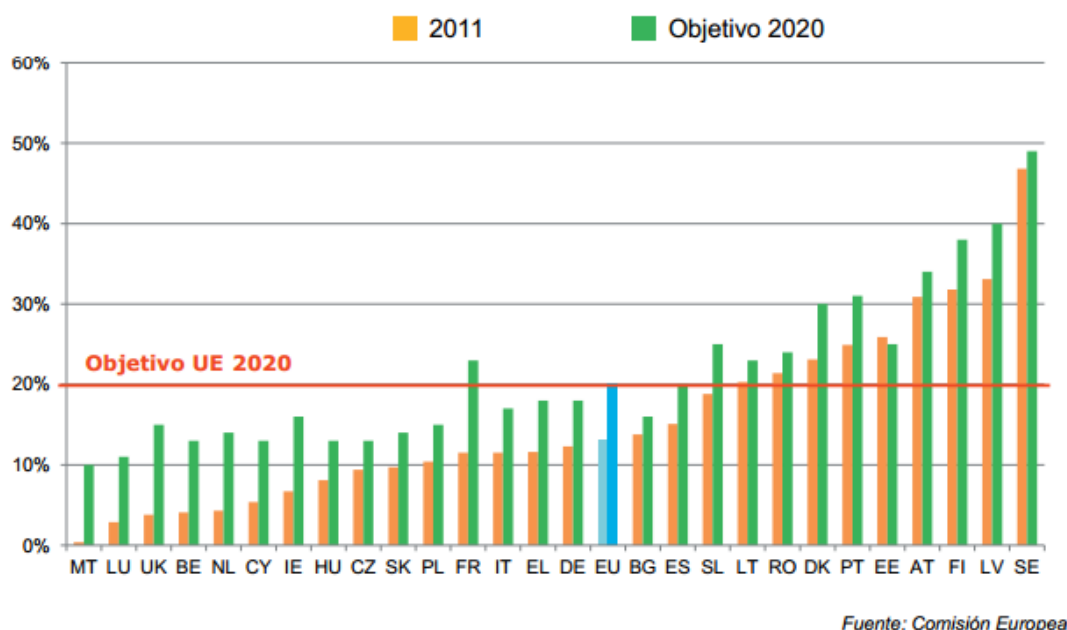


Fig 4. [Uso de energías renovables de diferentes países en la UE.](#)

La Comisión también se propone presentar en un futuro próximo las bases para un nuevo acuerdo internacional en materia de eficiencia energética. Este acuerdo permitiría reunir en la mesa de negociaciones a la OCDE y a algunos países clave en vías de desarrollo (tales como China, India y Brasil) con el fin de restringir el uso de productos que no cumplan unas normas mínimas y de acordar conjuntamente métodos de ahorro de energía. El potencial de ahorro energético y de reducción de emisiones de  $CO_2$  es enorme; sólo con un aumento de la eficiencia podrían reducirse las actuales emisiones de  $CO_2$  en un 20%.

La Comisión también cree que es necesario hacer progresos para avanzar hacia un futuro de energías fósiles de baja emisión de  $CO_2$ . La AIE espera que se produzca el doble de electricidad a partir del carbón antes de 2030. Con ello se liberaría alrededor de 5.000 millones toneladas de  $CO_2$ , representando el 40% del aumento esperado en emisiones mundiales relacionadas con la energía.



No podrán lograrse los objetivos en cuanto a las emisiones de gas de efecto invernadero en 2020 sin estas tecnologías. Conviene, por lo tanto, alcanzar el liderazgo mundial en este campo. Además del carbón limpio y de la retención de carbono, que son elementos clave de la iniciativa tecnológica estratégica, la UE necesita ofrecer una visión clara para la introducción de la captura y almacenamiento de  $CO_2$ , establecer un marco normativo favorable para su desarrollo y adoptar medidas de alcance internacional. Por ello, la Comisión ha empezado en 2007 a trabajar para idear un mecanismo destinado a fomentar la construcción y el funcionamiento de hasta 12 instalaciones de demostración a gran escala de tecnologías de combustibles fósiles en la UE para 2015. La Comisión cree que, en principio, para 2020 todas las nuevas centrales de carbón tendrán que estar equipadas con sistemas de captura y almacenamiento de  $CO_2$ , y las centrales ya existentes deberían adaptarse progresivamente al mismo planteamiento.

El calentamiento del planeta es un desafío global y un aumento de la seguridad del suministro de petróleo y gas solamente podrá lograrse con una acción internacional real. La UE puede marcar el ritmo en estos asuntos, pero necesita colaboración. Los progresos energéticos que tendrán lugar en Europa durante las próximas dos décadas también representan oportunidades reales para mejorar la vida de los más pobres mundo. Las recientes subidas del precio del petróleo han anulado en la práctica el efecto de la ayuda al desarrollo en algunos países. África ofrece, particularmente, una ocasión única para la instalación de tecnologías de energías renovables de manera competitiva. (3) (4) (5)

### **2.3 Política energética en España**

Se está desarrollando una política muy activa en los aspectos medioambientales de la energía, con la imbricación de la protección medioambiental en la Ley del Sector Eléctrico y en la Ley del Sector de Hidrocarburos, con la creación de Órganos específicos (Consejo Nacional del Clima) para analizar y definir la estrategia española frente a los compromisos asumidos por la firma del Protocolo de Kioto. La aprobación de un Plan de Fomento de las Energías Renovables tenía como objetivo elevar para el año 2010 la participación de dichas energías al 12% del abastecimiento total, así como el próximo Plan de Eficiencia Energética, constituyen el núcleo del impulso que se pretende dar al pilar medioambiental de la política energética.

Por otra parte, el Plan Energético 2002-2011, que contiene la Planificación de los sectores de electricidad y Gas y el Desarrollo de las Redes de Transporte, es pieza base en la seguridad del suministro de gas y electricidad, pues complementa con una planificación indicativa de ciertos sectores la planificación vinculante de ciertas actividades reguladas.

En materia de generación de energía nuclear, los objetivos se dirigen fundamentalmente al mantenimiento del parque nuclear en condiciones óptimas de seguridad y fiabilidad, la progresiva unificación en su gestión, la permanente puesta al día de los equipos que operan las centrales nucleares, así como la ejecución de programas de I+D en gestión de vida útil y materiales, métodos y códigos de termo-hidráulica, accidente severo y Análisis Probabilista de Seguridad (APS), etc. (6)

### **2.4 Situar el proyecto dentro del marco político y tecnológico de generación de energía. Tecnologías actuales de captura de dióxido de carbono.**

La producción de energía a través de la combustión de combustibles fósiles con captura de  $CO_2$  eficaz, apunta a convertirse en un elemento clave para el suministro de energía en un futuro previsible.

De acuerdo con el análisis realizado por el IPCC y IEA, la captura y almacenamiento de  $CO_2$  podría ser responsable de la reducción en un 19% de las emisiones totales de  $CO_2$ , suficiente para estabilizar el clima durante este siglo a un costo razonable. Por lo tanto, el desarrollo de estas tecnologías y su madurez en el mercado es esencial para la producción de energía limpia a partir de combustibles fósiles.

Este aspecto es importante, ya que los combustibles fósiles satisfarán la generación del 80% de la energía del siglo XXI y no hay sustitos para su uso en un futuro cercano. Esto, junto con la reducción de las emisiones de  $CO_2$  mundiales, hacen que la captura de  $CO_2$ , sean un conjunto de tecnologías muy atractivas, además de suplir las carencias actuales de las energías renovables.

Con el fin de capturar el  $CO_2$ , en la actualidad hay un número de procesos disponibles de la siguiente manera:

- 1- Pre-combustión: El combustible es carbonizado antes de la combustión y el objetivo es la reducción del  $CO_2$  antes del proceso de combustión. Se caracteriza por conseguir una corriente rica en  $CO_2$ . Para conseguirlo se pueden emplear técnicas como: IGCC, Disolventes selectivos de  $CO_2$ , Membranas o Chemical Looping.
- 2- Oxicombustión: Utiliza oxígeno puro obtenido a partir de la separación del aire mediante nitrógeno criogénico.
- 3- Separación de post-combustión: Separan el  $CO_2$  de los gases de combustión utilizando diferentes métodos. Éstos pueden ser: Absorción con aminas o amoníaco, Carbonatación, Membranas, Absorción sólida de  $CO_2$ , Sistemas enzimáticos de captura, Disolución mediante líquidos iónicos.

Estas técnicas requieren de mucha energía, y dan lugar a una disminución significativa de la eficiencia de la combustión global y, en consecuencia, a un aumento del precio de la electricidad producida. Teniendo en cuenta todos estos factores, el Chemical Looping Combustion (CLC) parece tener el potencial para generar energía con mayor eficiencia y con un coste tecnológico mas bajo. El CLC fue propuesto inicialmente para aumentar la eficiencia térmica en centrales de generación de energía, pero más tarde se descubrieron otras ventajas inherentes como la separación de  $CO_2$  con unas pérdidas de energía mínimas (Richter y Knoche, 1983; Ishida et al., 1987). **El mayor inconveniente del CLC es una falta de desarrollo de la tecnología por tratarse de una técnica emergente, aunque en los últimos diez años se han realizado grandes avances.**

---

Por ello este trabajo se centrará en el estudio de la viabilidad y adaptación, a partir de los resultados obtenidos mediante la herramienta "Cyclepad", en un central de ciclo combinado con esta tecnología. Más adelante se determinará las razones y decisiones para abordar este problema.

---

En el caso del CLC, la entalpía del proceso y el calor producido en general es igual al calor de la combustión estándar. Otra ventaja, además de la separación de  $CO_2$ , es la formación mínima de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), ya que la reacción del combustible se produce en un reactor libre de aire atmosférico. Por otro lado, el óxido de metal reducido se re-oxida en el reactor de aire sin la presencia de un combustible, dando lugar a temperaturas más bajas comparativamente.

Esto se debe a que la formación de  $NO_x$  se produce normalmente muy por encima de  $1200^\circ\text{C}$ , que es considerada la máxima temperatura potencial del proceso CLC (Ishida y Jin, 1996).

La aplicación a gran escala de la CLC depende de la disponibilidad de portadores de oxígeno adecuados. Los óxidos de metales de transición como el níquel, cobre, cobalto, hierro y manganeso son buenos candidatos para emplearse en el proceso. Estos óxidos metálicos son adecuados para dar al CLC la termodinámica de reducción / oxidación adecuada.

Otras características que deben tener los portadores de oxígeno deben ser:

- Alta actividad de oxidación / reducción
- Estabilidad bajo repetidos ciclos de oxidación / reducción
- Resistencia mecánica (en lechos fluidizados) y capacidad de evitar la aglomeración (Adánez et al, 2004.; Cho et al, 2004.; Lyngfelt et al, 2001.; Mattisson et al., 2004).
- Coste
- Impacto ambiental

---

Más adelante se detallará la elección del portador de oxígeno tras explicar las características de cada uno de ellos para que se ciñan lo máximo posible a estos aspectos adecuados para un buen portador de oxígeno.

---

## **2.5 Tecnologías para la captura de $CO_2$ alternativas**

Para la captura de  $CO_2$  en primer lugar es necesaria su separación de los gases de escape de una combustión con combustibles fósiles. Actualmente hay una gran disponibilidad de tecnologías para la captura de  $CO_2$ , aunque la mayoría de ellos no se han desarrollado específicamente para este fin. Estos procesos se han llevado a cabo durante un gran período de tiempo en la industria química y petroquímicas (Halmann y Steinberg, 2000). Las tecnologías existentes se basan en la separación física y química del  $CO_2$  incluyendo la absorción, la adsorción, la criogenización y las membranas.

Los procesos de absorción utilizan un disolvente determinado para separar el  $CO_2$  de la corriente de gases de combustión. Los procesos de adsorción se basan en la adsorción selectiva de  $CO_2$  sobre un adsorbente sólido (zeolitas, alúmina tamiz molecular y carbón activo). Estos procesos también tienen aplicaciones en la producción de hidrógeno. Las membranas porosas separan las moléculas de gas de diferentes tamaños moleculares. Algunos tipos de materiales empleados para las membranas permeables son: polímeros, metales y materiales compuestos de caucho (McKee, 2002).

### 3. Descripción del proceso de CLC

#### 3.1 Introducción

El CLC es un proceso que implica el uso de un óxido de metal como portador de oxígeno, evitándose de esta forma el contacto con el aire para la combustión. El propósito del Chemical Looping Combustion es la producción de una corriente de  $CO_2$  puro sin pérdidas de energía adicionales, para posteriormente transportarlo y almacenarlo en un lugar adecuado, evitando de esta forma que permanezca en la atmósfera terrestre. Este concepto se ha propuesto a llevarse a cabo en diferentes tipos de reactores y configuraciones:

- Dos reactores interconectados de lecho fluidizado.
- Dos reactores de lecho fijo alternos.
- Un reactor giratorio.

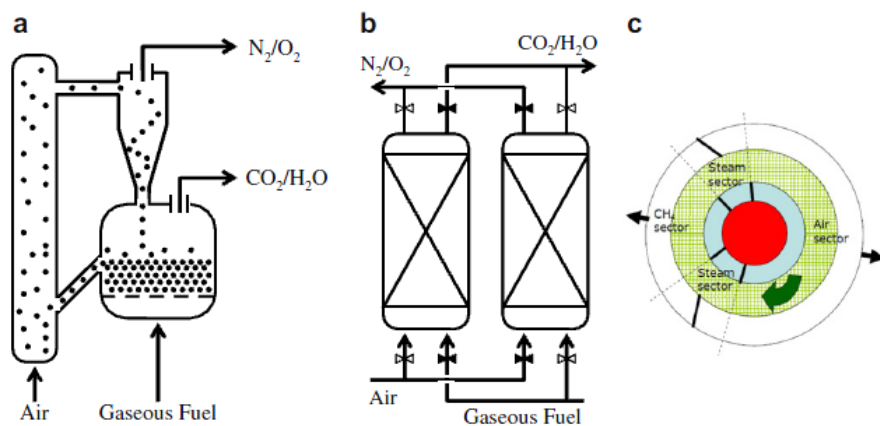


Fig 5. Posibles conceptos de reactor para CLC: a) reactores de lecho fluidizado interconectados, b) reactores de lecho fijo alternos, c) reactor giratorio (Hakonsem et al.).

La mayoría de las plantas de CLC existentes en todo el mundo en el momento utilizan la configuración compuesta de dos reactores de lecho fluidizado interconectados: Un **reactor de aire** y un **reactor de combustible**. Además, se deben utilizar dos dispositivos de sellado con el fin de evitar la fuga de gas entre los reactores. Los primeros diseños de combustión para combustibles gaseosos se hicieron a presión atmosférica.

---

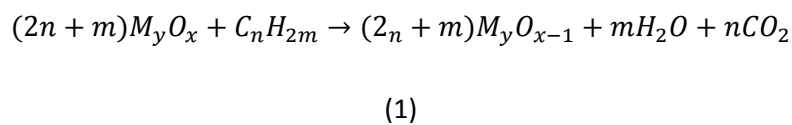
Sin embargo, el sistema utilizado en el presente proyecto emplea reactores de lecho fijo alternos, ya que esta configuración es necesaria para sistemas presurizados como el de este trabajo. Todo ello se detallará mas adelante.

---

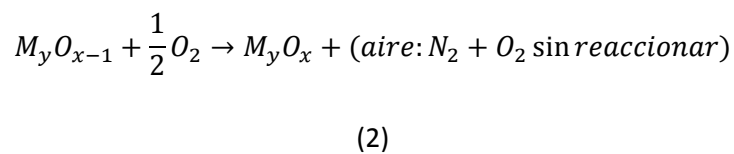
El sistema funciona de la siguiente manera:

El portador de oxígeno se hace circular por los reactores de aire y combustible. En CLC, el combustible gaseoso se introduce en el reactor de combustible donde se oxida con el oxígeno presente en el óxido de metal. La combustión completa en el reactor de combustible produce  $CO_2$  y vapor de agua. De esta forma, el  $CO_2$  formado se puede recuperar fácilmente por condensación de vapor de agua, eliminando la necesidad de un uso intensivo de energía de separación de  $CO_2$  adicional. El  $CO_2$  libre de agua puede ser secuestrado para ser almacenado y / o utilizado para otras aplicaciones. Ésta es la principal ventaja del CLC: la obtención de  $CO_2$  puro con relativa facilidad y sin un coste elevado, así como agua, de los gases de escape.

Una descripción generalizada de la reacción estequiometría global en el reactor de combustible se puede expresar de la siguiente manera:



Una vez completada la oxidación del combustible con el óxido de metal reducido  $M_yO_{x-1}$  (o metal en ciertos casos) se transporta al reactor de aire en el que se vuelve a oxidar de acuerdo con la siguiente reacción:



Como puede observarse, la corriente de gas de salida del reactor de aire contiene únicamente oxígeno y nitrógeno, con un impacto ambiental mínimo.

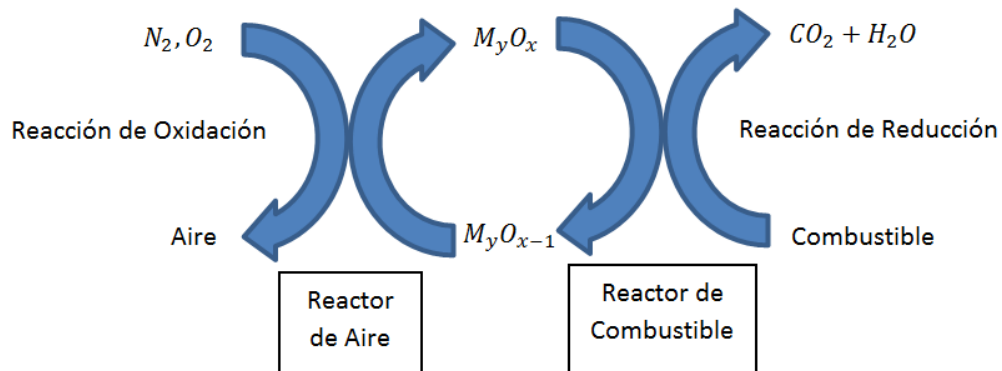


Fig 6. Esquema de un proceso de CLC para combustibles gaseosos.

Mientras que la reacción de reducción es a menudo un proceso endotérmico, la oxidación se trata de una reacción exotérmica. Los calores de la reacción dependen del tipo de combustible y del óxido de metal utilizado como portador de oxígeno.

Para una relación combustible / óxido de metal dada, los calores de la reacción se pueden calcular utilizando la termodinámica clásica. Como resultado, el calor total desarrollado por las reacciones de reducción y oxidación combinadas sigue siendo el mismo que el observado en una combustión convencional, en la que el combustible reacciona en contacto con el oxígeno presente en el aire.

En cuanto a la circulación del portador de oxígeno por los dos reactores, el calor de reacción, el caudal de combustible, el transporte de oxígeno, y la capacidad portadora dictan la velocidad de circulación del óxido de metal según se alternen los reactores (Kronberger et al, 2005; Lyngfelt et al, 2001; García-Labiano et al, 2005).



### **3.2 Estudios sobre eficiencia y rendimientos para la integración del CLC**

Además de la necesidad de mejorar el proceso CLC, es necesario resolver una serie de apartados para la integración del CLC en planta de producción de energéticas. Éstas son:

- Configuración de la planta
- Posibilidad de integración con las plantas de energía existentes
- Parámetros operacionales
- Los nuevos rendimientos energéticos
- Análisis económico

En la actualidad existen estudios sobre simulaciones de procesos que abordan estas cuestiones. La mayoría de estos estudios se consideran o bien metano o gas de síntesis como posibles combustibles ( $CO$  y  $H_2$ ) y materiales con base de Fe-Ni como portadores de oxígeno debido a su bajo coste, reactividad y estabilidad.

---

La planta sugerida será de ciclo combinado y no requerirá adaptación ya que se proyecta como una planta construida desde 0. Los parámetros operacionales y rendimientos se simularán con el software "Cyclepad". Por último los costes económicos vendrán del coste del portador de oxígeno y el gasto de éste, así como de combustible necesario sobre una planta convencional. La elección de combustible ha sido metano.

---

Wolf et al. (2005) y Wolf y Yan (2005) establecieron que las pérdidas de energía en CLC son menores que las experimentadas en un ciclo convencional de combustión, aunque la eficiencia eléctrica de CLC es ligeramente inferior. Sin embargo, una vez que la separación de  $CO_2$  se incluye en el cálculo y dado que el CLC no requiere energía adicional para la captura de  $CO_2$ , el proceso CLC ofrece una eficiencia superior a la de un ciclo con combustión convencional (eficiencia eléctrica del 53% en  $1200^\circ C$  y casi el 100% de  $CO_2$  puro comprimido a 110 bares). [Anexo 1](#).

Por tanto, de acuerdo con los estudios anteriores, el CLC ofrece eficiencia global mayor en comparación con la generación de energía tradicional y su separación de  $CO_2$ . Sin embargo, estas evaluaciones de eficiencia asumen hipótesis como reacciones instantáneas tanto del combustible como en los reactores de aire y sin desactivación portador de oxígeno. Esto requiere ser estudiados para un cálculo de los rendimientos con mayor precisión. Por otro lado, hay poca o ninguna información disponible acerca de los reactores de combustible y aire. El éxito del CLC depende en gran medida de la configuración de los procesos en los reactores y del diseño de éstos.

Para conseguir un alto rendimiento en un proceso de CLC es necesario un gran contacto entre el portador de oxígeno y las especies gaseosas. Dicho contacto entre las fases dependen en gran medida de la configuración del reactor y el diseño seleccionado. Para los reactores de CLC, se han probado varios diseños utilizando modelos fríos y calientes.

### 3.3 Portadores de oxígeno

La clave en el rendimiento del sistema es el material escogido como portador de oxígeno. Éste debe de cumplir una serie de características:

- Suficiente capacidad para el transporte de oxígeno.
- Una termodinámica favorable para la conversión de combustible a  $CO$  y  $H_2$ .
- Alta reactividad en reacciones de reducción y oxidación, para reducir la cantidad de sólidos en los reactores, y mantenerse durante sucesivos ciclos redox.
- Resistencia al desgaste para reducir al mínimo las pérdidas de sólidos.
- Evitar la presencia de carbono en el reactor de aire liberando dióxido de carbono y que reduzca la eficiencia de captura de éste.
- Buenas propiedades de fluidización (sin existencia de aglomeración)
- Coste limitado y ser lo menos perjudicial para el medio ambiente.

La mayor parte de la literatura técnica sobre CLC se ha centrado en el desarrollo de portadores de oxígeno adecuados. Óxidos metálicos de transición como cobre, cobalto, hierro y manganeso son buenos candidatos debido a sus buenas propiedades termodinámicas de reducción/oxidación. La tabla 1 ilustra la capacidad de transporte de oxígeno (moles de oxígeno por moles de metal).

Metal oxide	Moles of $O_2$ /mole metal
NiO/Ni	0.5
CuO/Cu	0.5
$Cu_2O/Cu$	0.25
$Fe_2O_3/Fe_3O_4$	0.083
$Mn_2O_3/MnO$	0.25
$Mn_3O_4/MnO$	0.17
$Co_3O_4/Co$	0.67
CoO/Co	0.5

Tab 1. Capacidad portadora para diferentes metales/parejas de óxido de metal.

También hay que tener en cuenta la temperatura de fusión del portador. Ésta debe ser lo suficientemente alta como para que el portador soporte la temperatura de reacción y evitar la aglomeración por la circulación de las partículas. La tabla 2 muestra el punto de fusión de algunas partículas adecuadas para su uso como portadores. Dado que el proceso de CLC opera entre 600 y 1200°C, existe preocupación de que algunos materiales se ablanden debido a unas temperaturas de trabajo cerca de su punto de fusión. Por ejemplo el zinc o el cadmio son materiales poco recomendables debido a un punto de fusión por debajo o cerca de los 600°C. El cobre también posee un punto de fusión relativamente bajo con 1083°C, por lo que no puede ser usado con temperaturas mayores de 900°C.

Metal/Oxide	M.W. <sup>a</sup>	M.P. <sup>a</sup> (°C)	B.P. <sup>a</sup> (°C)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ (kcal/mol)	$\Delta S_{298}^{\circ}$ (kcal/mol)
Fe (iron)	55.85	1536	2860	0	6.52 ± 0.03
FeO	71.85	1378	–	–63.2 ± 0.3	14.05 ± 0.2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.55	1597	–	–266.9 ± 1.0	36.2 ± 0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.70	1594	–	–196.3 ± 0.8	20.9 ± 0.1
Ni (nickel)	58.69	1453	2910	0	7.14 ± 0.05
NiO	74.69	1955	–	–57.5 ± 0.5	9.1 ± 0.1
Co (cobalt)	58.93	1495	2930	0	7.18 ± 0.1
CoO	74.93	1805	–	–63.2 ± 0.3	12.65 ± 0.2
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	240.79	–	–	–63.2 ± 0.3	24.5 ± 0.05
Cu (copper)	63.54	1083	2560	0	7.92 ± 0.05
Cu <sub>2</sub> O	143.08	1236	–	–40.0 ± 0.7	22.25 ± 0.1
CuO	79.54	–	–	–37.1 ± 0.8	10.2 ± 0.05
Mn (manganese)	54.94	1244	–	0	7.65 ± 0.02
MnO	70.94	1875	–	–92.0 ± 0.5	14.3 ± 0.2
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	228.82	1565	–	–331.4 ± 1.0	36.8 ± 0.8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157.88	–	–	–228.7 ± 1.2	26.4 ± 0.05
MnO <sub>2</sub>	86.94	–	–	–124.3 ± 0.5	12.7 ± 0.1
W (tungsten)	183.85	3410	5555	0	7.8 ± 0.1
WO <sub>2</sub>	215.85	1724	–	–140.95 ± 0.2	12.08 ± 0.4
WO <sub>3</sub>	231.85	1472	1837	–201.45 ± 0.7	18.14 ± 0.3
Mo (molybdenum)	95.94	2620	4600	0	6.85 ± 0.05
MoO <sub>2</sub>	127.94	–	–	–140.5 ± 0.4	11.95 ± 0.3
MoO <sub>3</sub>	143.94	800	–	–178.1 ± 0.2	18.59 ± 0.15
Cr (chromium)	52.00	1857	2672	0	5.65 ± 0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152.00	2400	–	–270.0 ± 2.5	19.4 ± 0.2
CrO <sub>2</sub>	84.00	–	–	–139.2 ± 2.0	12.2 ± 2.1
CrO <sub>3</sub>	100.00	185	–	–138.5 ± 2.5	17.2 ± 2.5
Nb (niobium)	92.91	2468	4750	0	8.73 ± 0.15
NbO	108.91	1935	–	–100.3 ± 3.0	11.0 ± 2.0
NbO <sub>2</sub>	124.91	1902	–	–190.0 ± 2.0	13.03 ± 0.07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265.82	1510	–	–454.0 ± 1.2	32.82 ± 0.3
V (vanadium)	50.94	1902	3350	0	6.92 ± 0.13
VO	66.94	1790	–	–103.2 ± 1.5	9.32 ± 0.2
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	149.88	2070	–	–291.3 ± 1.5	23.44 ± 0.3
VO <sub>2</sub>	82.94	1545	–	–170.5 ± 0.9	12.37 ± 0.2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181.88	670	1690	–370.6 ± 1.5	31.2 ± 0.4
Ce (cerium)	140.12	798	3424	0	17.2
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	328.24	–	–	–435.4 ± 0.9	36.0 ± 1.0
CeO <sub>2</sub>	172.12	–	–	–260.5 ± 0.4	14.9 ± 0.1
In (indium)	114.82	157	2073	0	13.82 ± 0.20
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	277.64	1910	–	–221.3 ± 0.4	25.8 ± 0.8
Sn (selenium)	118.71	232	2605	0	12.24 ± 0.1
SnO	134.71	–	–	–68.4 ± 0.3	13.5 ± 0.5
SnO <sub>2</sub>	150.71	2000	2500	–138.8 ± 0.5	12.5 ± 0.3

Tab 2. Propiedades de metales/óxidos metálicos adecuados para su uso como portadores de oxígeno.

MW: peso molecular, MP: punto de fusión, BP: punto de ebullición.

El efecto de los depósitos de carbono en condiciones de funcionamiento es diferente que en las reacciones donde se produce la deposición de carbono y el efecto neto es difícil de extrapolar a partir de ensayos de lotes en funcionamiento continuo. De hecho, la formación de carbono en el sistema CLC operando continuamente nunca se ha observado. De todos modos, en un principio, la formación de carbono a priori no debería ser un problema de grandes consecuencias. **Anexo 2.**

Respecto al tema de la preparación de estos portadores, los métodos previstos para la preparación para la producción a gran escala son el secado por pulverización, “spin flash” e impregnación. La figura 3 muestra fotografías de dos portadores de oxígeno preparados por secado por pulverización (base de Ni) y los métodos de impregnación (base de Cu).

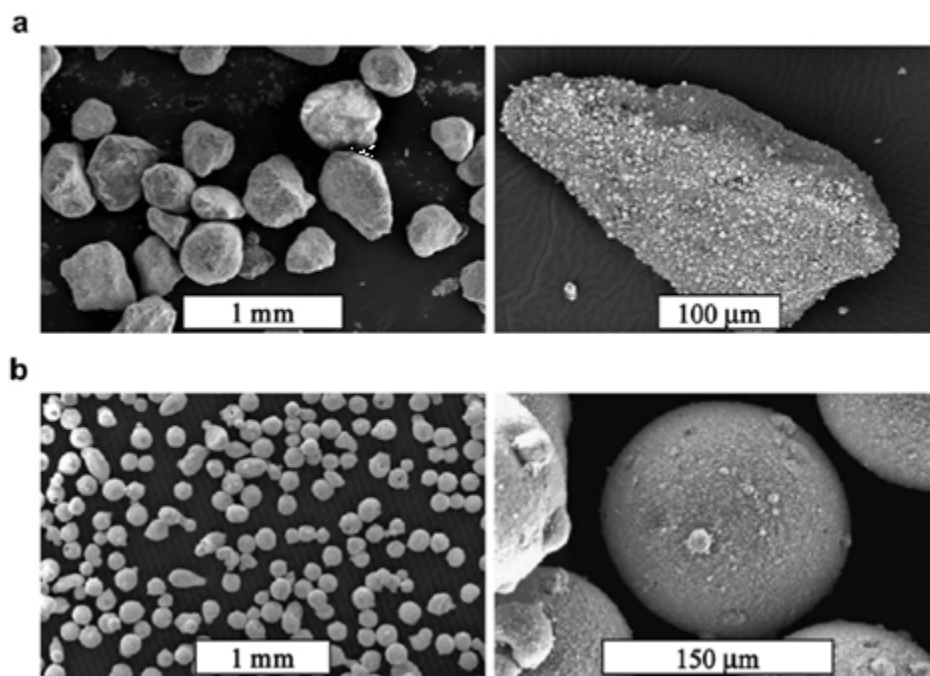


Fig 7. a) Partículas de cobre por impregnación.

b) Partículas de níquel mediante secado por pulverización.

La mayoría de los trabajos consideran Fe, Cu y Ni como las partículas más adecuadas. Esto se debe a su termodinámica favorable, abundante disponibilidad y bajo precio en el caso de los portadores basados en hierro y cobre, que han tenido un gran número de estudios de investigación. Por otro lado, los materiales con base de níquel tienen mayor atención debido a su mayor reactividad, estabilidad térmica, volatilidad insignificante, siendo todos estos factores favorables para funcionar a alta temperatura y alto rendimiento de la turbina de gas del CLC.

De acuerdo con esto, este trabajo presenta las características de los materiales disponibles en relación a: coste económico, aspectos ambientales, capacidad de conversión etc. Tras observar los materiales que mejor cumplan estas características se hará una selección explicando concretamente cada uno de ellos para, finalmente, elegir el portador empleado en el proyecto.

### 3.3.1 Conversión a $CO_2$ y $H_2O$

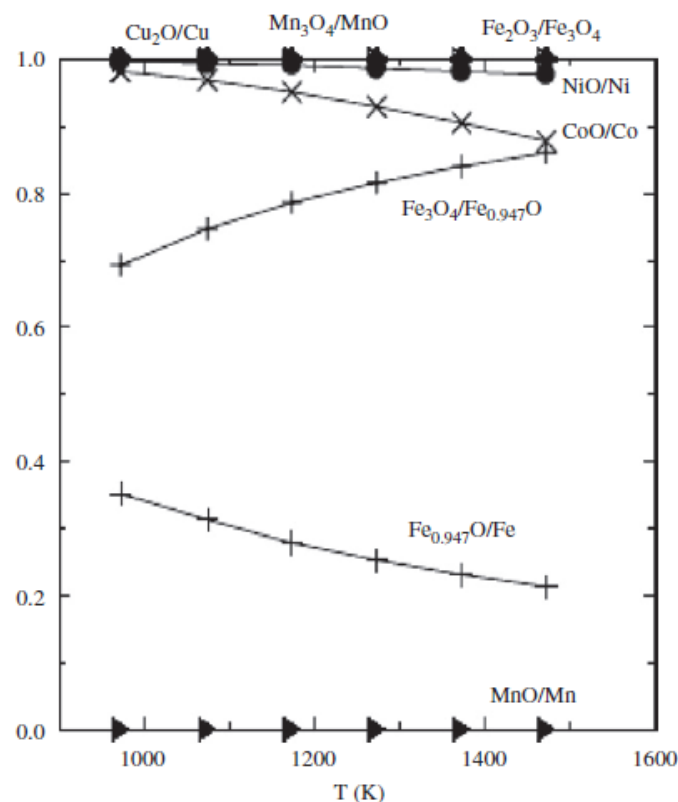


Fig 8. a) Conversión de  $CH_4$  a  $CO_2$  como función de la temperatura para diferentes materiales (Mattisson and Lyngfelt, 2001).

Como ya se ha mencionado, la conversión completa de metano a  $CO_2$  es otro aspecto importante. Esta característica se muestra en la figura 4 en la que se analizan diferentes portadores de oxígeno y muestra que  $Mn_2O_3/Mn_3O_4$ ,  $CuO/Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  y  $NiO/Ni$  son capaces de convertir en su mayoría el metano en  $CO_2$ , como puede observarse en la figura 4.

El metano presenta un inconveniente, y es que a las temperaturas y presiones de trabajo de un sistema de CLC, se vuelve inestable y aparecen cantidades variables de  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  y  $H_2$  en función del sistema de reducción. La figura 5 muestra la constante de equilibrio  $K_{eq}$  para la reacción de reducción con  $H_2$  y  $CO$  en diferentes sistemas de reducción. A mayor constante de equilibrio, mayor conversión del portador de oxígeno. Esto confirma la capacidad de conversión de Cu, Ni, Co, Fe y Mn.

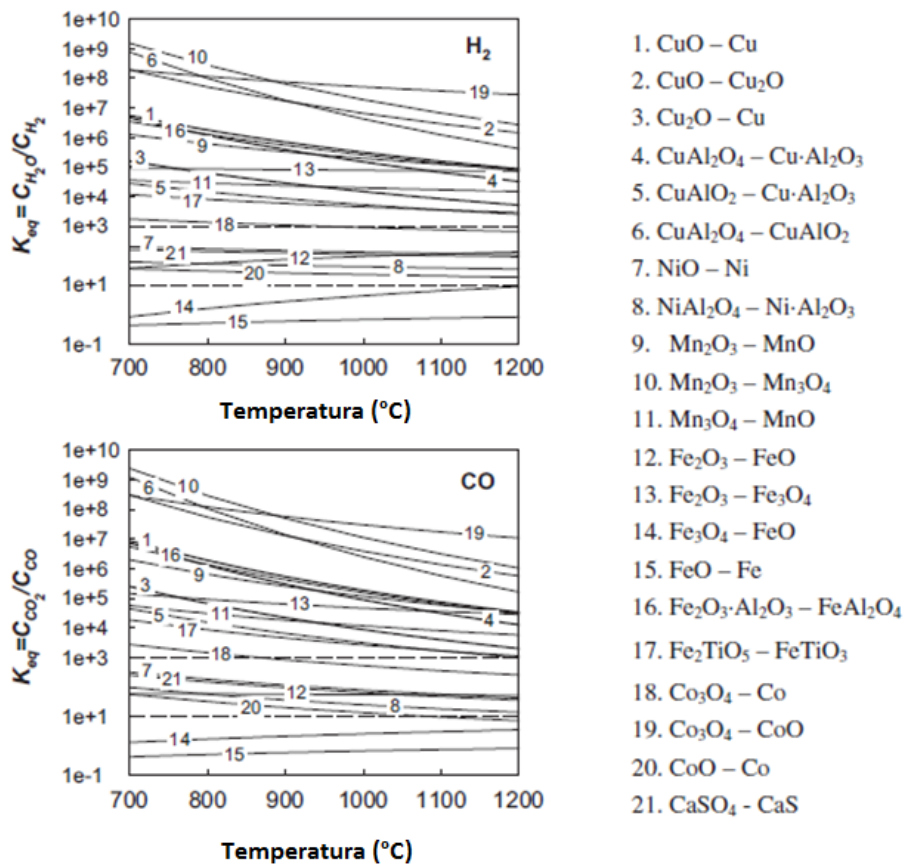


Fig 9. Constante de equilibrio  $K_{eq}$  para la reacción de reducción con  $H_2$  y  $CO$  en diferentes sistemas de reducción (J. Adánez et al.).

Los sistemas redox con una constante de equilibrio mayor de  $10^3$ , suponen casi la conversión completa a  $CO_2$  y  $H_2O$ .  $CuO-Cu$ ,  $Mn_3O_4-MnO$  y  $Fe_2O_3$  son ejemplos de este comportamiento en condiciones de operación del CLC. Para las partículas de cobre soportadas con alúmina muestran también una alta conversión de los gases.

Para los portadores de  $NiO$  la constante de equilibrio se sitúa en torno a  $10^2$ . Para estos casos, se pueden encontrar pequeñas cantidades de  $CO$  y  $H_2$ . Para los portadores de  $NiO$  se obtiene una conversión en un rango entre el 99 y el 99.5% para  $H_2$  y 98-99% para el  $CO$  obtenidos en condiciones de equilibrio.

Algunos materiales ( $CuO-Cu_2O$ ,  $Mn_2O_3-Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4-CoO$ ) tienen la capacidad de expulsar oxígeno en el reactor de combustible a alta temperatura. Estos materiales se han propuesto en sistemas de CLC con combustibles sólidos.

### **3.3.2 Aspectos ambientales**

Los aspectos ambientales y relacionados con la salud también se deben tener en cuenta para asegurar que el CLC cumplirá con las futuras normas ambientales y de seguridad en el trabajo. Sin embargo, se ha publicado poca información en relación con estos aspectos para los portadores de oxígeno. En concreto las emisiones que contienen partículas de níquel del reactor de aire requieren especial cuidado ya que tienen propiedades cancerígenas y los impactos sobre la salud y el entorno deben tenerse en cuenta. El cobalto además de riesgos para salud y la seguridad, es costoso. Por el contrario, el hierro y el manganeso son considerados como materiales inocuos para las aplicaciones de CLC.

Aunque es necesario realizar más investigaciones y estudios acerca de estas cuestiones, se puede decir que estos aspectos no pueden ser considerados motivos inmediatos para desestimar el posible uso en un futuro de CLC.



### 3.3.3 Costes económicos

Además de la reactividad, otra característica importante de un portador de oxígeno es el coste económico, sobre todo para los materiales sintéticos. El costo resulta de la suma de varios factores incluyendo el del coste del óxido de metal, la inerte, y el coste de fabricación.

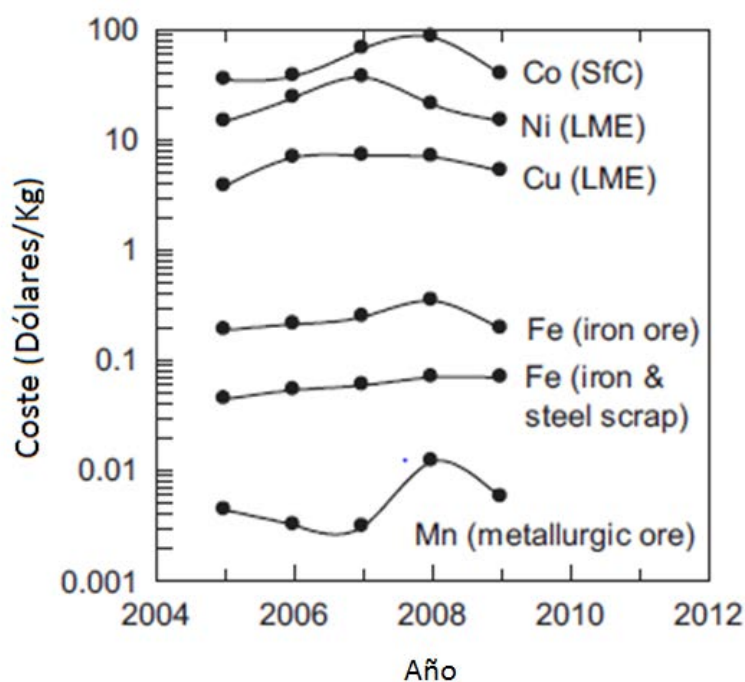


Fig 10. Evolución del precio de los metales necesarios para producir los portadores de oxígeno durante los últimos 5 años (Dólares/Kg).

El cobalto y el níquel son los metales más caros, seguido por el cobre. El manganeso y el hierro tienen los precios más bajos. Abad et al. presentó una evaluación del impacto en el coste del óxido de metal sobre el coste de captura de  $CO_2$  basado en la reactividad y la vida útil de los materiales. Como conclusión, el coste total del portador de oxígeno en el proceso dependerá de la vida útil de las partículas. La vida de cada portador, y por tanto su coste, se calcularán en el apartado económico.

### **3.3.4 Aglomeración y materiales de soporte**

La aglomeración de las partículas debe evitarse en los sistemas CLC.

En general, las partículas de Ni no presentan problemas de aglomeración a temperaturas típicas (950°C) probados en lotes e instalaciones continuas. Partículas de *NiO* con diversos materiales de soporte como  $Al_2O_3$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , han sido probados con respecto a la aglomeración en lechos fluidizados. Se concluyó que no existe ninguna tendencia a la aglomeración durante la reacción, con excepción de de las partículas *NiO* /  $TiO_2$ . Además, los materiales con soporte de  $NiAl_2O_4$  o  $MgAl_2O_4$  se pusieron a prueba en unidades continuas a largo plazo y no se produjo defluidización por aglomeración.

En el caso del hierro, el efecto de la conversión en aglomeración fue claramente demostrado por Cho et al. La desfluidización ocurre durante la oxidación después de largos períodos de reducción, en los que la reducción significativa de la magnetita ( $Fe_3O_4$ ) a wustita ( $FeO$ ) aglomerados da lugar a grandes aglomerados. Sin embargo, en plantas de CLC en ciclo continuo no se espera la aparición de aglomeración en las partículas. Este hecho en cualquier caso sólo afecta a sistemas de lecho fluidizado.

Los portadores de oxígeno basados en cobre tienen una alta tendencia a la aglomeración debido al bajo punto de fusión del cobre. Un intenso trabajo en el desarrollo de portadores de oxígeno basados en Cu para evitar problemas de aglomeración se llevó a cabo por la investigación del grupo en ICB-CSIC. de Diego et al. Se investigó las condiciones de preparación y las características del portador de oxígeno para evitar la aglomeración de los materiales a base de Cu con alúmina como material de soporte. Fracciones de *CuO* inferiores a 20% en peso eran necesarias en todos los casos para evitar la aglomeración de lecho. Un portador de oxígeno seleccionado se ensayó a 800°C en un prototipo de 10 kWth CLC utilizando el metano como combustible, mostrando un buen comportamiento de las partículas durante 100 h de funcionamiento continuo. Otros estudios no mostraron aglomeración de varias partículas con base de Cu utilizando diferentes soportes ( $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$  y  $NiAl_2O_4$ ) preparado por impregnación a temperaturas de 900°C en el reactor de combustible y 950°C en el reactor de aire.

En cualquier caso, es posible emplear portadores de oxígeno sin problemas de aglomeración utilizando materiales inertes adecuados en los lechos fluidizados, así como en función del contenido en óxido del metal y del método de preparación para estos, empleados en CLC.

Como se ha observado, los óxidos metálicos puros no cumplen las características anteriores y las velocidades de reacción disminuyen rápidamente en unos pocos ciclos, mostrando la necesidad de utilizar un soporte. Para aumentar su reactividad, durabilidad y fluidización, las partículas portadoras se pueden preparar mediante el depósito de un óxido de metal activo sobre un soporte inerte, tal como  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , YSZ y bentonita. Es común observar la conversión de una masa (ratio de oxígeno) para expresar la capacidad portadora de una partícula dada. Los ratios de diferentes portadores de oxígeno apoyados con metal se resumen en la tabla 3. Un soporte poroso proporciona una mayor área superficial para la reacción, mientras que un aglutinante aumenta la resistencia mecánica y a la atrición, así como la conductividad iónica de los sólidos.

Oxygen carrier	Metal loading (%)	$R_o^a$	References
NiO/SiO <sub>2</sub>	35	0.074	Zafar et al. (2006)
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20–60	0.043–0.16	Sedor et al. (2008a,b), Hossain et al. (2007), Mattisson et al. (2003) and Cho et al. (2005)
NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40–60	0.09–0.13	Mattisson et al. (2006)
NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37–60	0.09–0.13	Zafar et al. (2006) and Mattisson et al. (2006)
NiO/TiO <sub>2</sub>	40–60	0.09–0.13	Mattisson et al. (2006)
CuO/SiO <sub>2</sub>	41	0.083	Zafar et al. (2006)
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14–35	0.027–0.08	de Diego et al. (2007) and Mattisson et al. (2003)
CuO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43	0.087	Zafar et al. (2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	39	0.012	Zafar et al. (2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	0.027	de Diego et al. (2007) and Cho et al. (2005, 2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32	0.0096	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	47	0.048	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	46	0.047	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28–60	0.02–0.07	Abad et al. (2007a,b) and Mattisson et al. (2003)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgZrO <sub>2</sub>	40	0.028	Abad et al. (2006)
CoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28–35	0.07	Mattisson et al. (2003)

Tab 3. Capacidad portadora de oxígeno ( $R_o^a$ ) de diferentes partículas (Oxygen carrier). También se muestra el porcentaje de metal en el material de soporte (Metal loading %).

Tras estos aspectos, como ya se suponía efectivamente el níquel, el hierro y el cobre son los materiales que tienen mejor equilibrio sobre las características deseadas en un portador de oxígeno. Se va a detallar aún más los aspectos de cada uno de estos metales en CLC para ya finalmente elegir la partícula a usar, así como su material de soporte en caso de ser necesario.

### **3.3.5 Portadores de oxígeno basados en Níquel**

Los portadores de oxígeno basados en el níquel han sido los más estudiados y los que cuentan con una mayor literatura. Destaca su alta reactividad y un buen rendimiento para temperaturas entre 900-1100°C. Por otro lado tienen un elevado número de horas de vida en las que funcionan correctamente. Otra característica importante es su comportamiento frente a los sulfuros presentes en el combustible, ya que se ha observado que no se produce reacción frente al  $H_2S$  presente en éste. Su precio es elevado en relación a otras partículas pero esto podría solucionarse empleando materiales de soporte con poco contenido en níquel, alta reactividad y poca atrición.

Este portador fue inicialmente el elegido para este trabajo debido a estos aspectos y ser el primero en horas de experiencia acumulada en ensayos realizados con CLC. Sin embargo, aspectos como su elevado coste económico y principalmente, el hecho de que sea perjudicial para el medioambiente y la salud de las personas (requiere medidas de seguridad debido a su toxicidad), hicieron que fuera descartado para este ensayo. La razón es que este estudio analiza el comportamiento de esta tecnología en un caso lo más real posible, y cuyo objetivo es ser lo más sostenible y respetuosa con el planeta y las personas.

### **3.3.6 Portadores de oxígeno basados en Hierro**

Se caracterizan por su bajo coste en comparación con otros óxidos metálicos y compatibilidad con el medio ambiente, al igual que el manganeso. Sin embargo, en el caso del manganeso, no existen tantos estudios realizados, razón por la que fue descartado para este trabajo, a pesar de tener una ligera mayor capacidad para el transporte de oxígeno. Además no son tóxicos los portadores de hierro. Los portadores de oxígeno basados en hierro son una de las opciones más interesantes para la aplicación del CLC a escala global, a pesar de sus pobres cualidades en reacciones redox, baja conversión de metano y de capacidad para el transporte de oxígeno. Para portadores de oxígeno basados en hierro, existen diferentes estados de oxidación cuando se reduce  $Fe_2O_3$  ( $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  o  $Fe$ ).

Respecto a la reactividad, varios trabajos con partículas basadas en hierro tienen suficiente reactividad tanto a presión atmosférica como en condiciones presurizadas, especialmente para  $H_2$  y  $CO$ , siendo menor para el  $CH_4$ . Otro aspecto a destacar es la baja tendencia a la formación de carbono y sin riesgo de formación de sulfuros o sulfatos para cualquier concentración de azufre en el gas o temperatura de trabajo.

Una gran variedad de materiales de soporte han sido utilizados se ha utilizado para este tipo de portadores de oxígeno ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3$  etc.), siendo la alúmina el más habitual. El uso de alúmina como soporte tiene un efecto positivo sobre la capacidad de transporte de oxígeno si se forma  $FeAl_2O_4$ . Como excepción es el caso del  $Fe_2O_3$  con soporte de  $SiO_2$ . La reactividad para este el material se redujo drásticamente como función del número de ciclos debido a la formación de silicatos de hierro no reactivos.

La mayoría de los trabajos se han realizado en el laboratorio empleando lechos fluidizados y principalmente con el uso de combustibles gaseosos (generalmente metano) para aplicaciones de CLC. Sin embargo son necesarias pruebas de operación continua en distintas unidades para comprender mejor el comportamiento y la utilidad de las partículas de hierro en la tecnología de CLC. Sólo cuatro trabajos han estudiado el comportamiento de partículas con base de Fe de una manera continua y con el uso de combustibles gaseosos, y un trabajo para combustibles sólidos.

### **3.3.7 Portadores de oxígeno basados en Cobre**

Los portadores de oxígeno con base de Cu poseen altas tasas de reactividad tanto en las reacciones de oxidación como reducción, elevada capacidad de transferencia de oxígeno, y no tienen restricciones termodinámicas para la conversión total del combustible a  $CO_2$  y  $H_2O$ . Además, el cobre es más barato que otros materiales utilizados para el CLC como el níquel y el cobalto y es menos perjudicial para el medio ambiente que éstos. Tanto la reacción de reducción como oxidación son exotérmicas, eliminando la necesidad de una fuente de energía en el reactor de combustible. . En la mayoría de los casos, la reducción con  $CH_4$  es endotérmica por lo que esto supone un punto a favor del cobre. Cuando la reacción de reducción es endotérmica, la reacción de oxidación tiene un mayor calor de reacción que en una

combustión convencional entre el combustible y el aire. Las reacciones de reducción pueden ser endotérmicas o exotérmicas, mientras que las de oxidación son siempre exotérmicas.

Sin embargo, la principal barrera sobre el uso de Cu en las partículas son los problemas de aglomeración debido al bajo punto de fusión de Cu (1085°C). Sería aconsejable poder alcanzar mayores temperaturas para obtener mejores valores de eficiencia energética. Se han producido avances en el desarrollo de materiales basados en Cu para su uso en CLC. Para ello se optimizó el método de preparación mediante la impregnación con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  obteniéndose grandes avances para solucionar el gran problema de la aglomeración. Por otro lado un contenido en cobre menor del 20% es necesario para evitar la aglomeración durante la fluidificación, como ya se ha comentado anteriormente.

Una temperatura de trabajo recomendada para cumplir las exigencias de un portador de oxígeno en el proceso y evitar la aglomeración serían 800°C. Sin embargo sería recomendable operar a mayores temperaturas para obtener mayores eficiencias energéticas en el sistema. La experiencia de diferentes trabajos (Forero y Gayán et al.) empleando metano como combustible ha determinado que, con material de soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se pueden alcanzar temperaturas de trabajo de 900°C en el reactor de combustible y 950°C en el reactor de aire. Para operar de manera estable durante más de 60 horas, se recomienda operar a 800°C (RC) y 900°C (RA), o modificar el material de soporte con una cantidad de 3% en peso de  $\text{NiO}$  para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En este último caso se consiguen tiempos de operación de más de 67 horas con 900°C (RC) y 950°C (RA).

En la tabla 4 se pueden observar estos trabajos en los que se muestran los tiempos de operación de los diferentes portadores. Sin embargo en el caso del cobre no coinciden las temperaturas de los reactores de la tabla con las consultadas en la bibliografía (9).

Carrier	Facility	Operation time (h)	T (°C)		Attrition rate (%/h)	Lifetime (h)
			FR	AR		
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLC 10 kW <sub>th</sub>	100	≈ 900	1000	0.0023	40000
NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CLC 10 kW <sub>th</sub>	1016	≈ 940	1000	0.003	33000
NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CLC 10 kW <sub>th</sub>	160	≈ 940	1000	0.022	4500
NiO/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLC 500 W <sub>th</sub>	70	880	950	0.01	10000
CuO / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLC 10 kW <sub>th</sub>	100	800	800	0.04	2400
CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLC 500 W <sub>th</sub>	60	800	900	0.09	1100
CuO/NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLC 500 W <sub>th</sub>	67	900	950	0.04	2700
Iron ore	CLCs 1 kW <sub>th</sub>	10	950	1010	0.0625	1600

Tab 4. Vida de los portadores de oxígeno.

### 3.3.8 Elección del Portador de Oxígeno

Como portador de oxígeno finalmente la elección ha sido el cobre.

Presenta las desventajas de un punto de fusión bajo (1085°C) y un coste no especialmente barato como se ha visto anteriormente. Es el tercero después del níquel y el cobalto pero muy alejado de estos en cualquier caso.

Sin embargo a diferencia de éstos, es menos perjudicial para la salud y el medioambiente, que es la base de este trabajo. El hierro fue otro candidato pero se descartó debido a la poca información que existe sobre investigaciones con este material. Cabe destacar que el cobre es el segundo material con más horas de funcionamiento en CLC después del níquel.

	CLC	CLCs	CLR	TOTAL
Nickel	2114	160	284	2558
Copper	391	—	—	391
Iron	97	30	—	127
Manganese	70	—	—	70
Cobalt	25	—	—	25
Mixed oxides	82	—	—	82
Low cost materials	111	88	—	199
Total	2890	278	284	3452

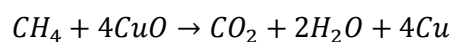
Fig 11. Resumen de los tiempos de operación en unidades continuas para CLC y CLR con diferentes metales.

Para evitar la aglomeración debido al bajo punto de fusión se utilizará como material de soporte alúmina ( $\gamma - Al_2O_3$ ) y con un porcentaje en peso de cobre de máximo el 20%. Debido a esto se realizó una interpolación a partir de la tabla 3 mostrada anteriormente, en la que se establece que para una carga de metal entre el 14-35% la capacidad portadora varía entre 0.027 y 0.08. El resultado de esta interpolación dio como resultado para un porcentaje en peso del 20% una **capacidad portadora de 0.042**. Este dato será fundamental para determinar el gasto másico del portador en la simulación de la central.

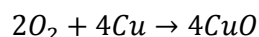
Oxygen carrier	Metal loading (%)	$R_0^a$	References
NiO/SiO <sub>2</sub>	35	0,074	Zafar et al. (2006)
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20–60	0,043–0,16	Sedor et al. (2008a,b), Hossain et al. (2007), Mattisson et al. (2003) and Cho et al. (2005)
NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40–60	0,09–0,13	Mattisson et al. (2006)
NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37–60	0,09–0,13	Zafar et al. (2006) and Mattisson et al. (2006)
NiO/TiO <sub>2</sub>	40–60	0,09–0,13	Mattisson et al. (2006)
CuO/SiO <sub>2</sub>	41	0,083	Zafar et al. (2006)
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14–35	0,027–0,08	de Diego et al. (2007) and Mattisson et al. (2003)
CuO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43	0,087	Zafar et al. (2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	39	0,012	Zafar et al. (2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	0,027	de Diego et al. (2007) and Cho et al. (2005, 2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32	0,0096	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	47	0,048	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	46	0,047	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28–60	0,02–0,07	Abad et al. (2007a,b) and Mattisson et al. (2003)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgZrO <sub>2</sub>	40	0,028	Abad et al. (2006)
CoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28–35	0,07	Mattisson et al. (2003)

Por otro lado, la capacidad de conversión del cobre es muy elevada, así como la reactividad y la capacidad transportadora de oxígeno. Se ha establecido una temperatura en el **reactor de aire de 950°C y en el de combustible de 900°C de acuerdo con los trabajos realizados**

La reacción de reducción que se produciría en el reactor de combustible para el óxido de cobre sin soporte de alúmina sería:



La reacción de oxidación que se produciría en el reactor de aire para el óxido de cobre sería:





## 4. Planta de estudio

### 4.1 Introducción. El Ciclo Combinado gas-vapor

Un ciclo combinado es el resultado del acoplamiento de dos ciclos termodinámicos: uno que opera a alta temperatura y otro con menores temperaturas de trabajo. El calor resultante del ciclo de alta temperatura se aprovecha en su mayor parte en un intercambiador de calor para producir trabajo en un ciclo termodinámico de baja temperatura. Esto se lleva a cabo en la caldera recuperadora de calor. [Anexo 3.1](#).

En la práctica, el término ciclo combinado se usa para la denominación en una única central de dos ciclos termodinámicos, Brayton y Rankine, que trabajan con fluidos diferentes: gas y agua-vapor. El ciclo que trabaja con aire-gases de combustión (Brayton) opera a mayor temperatura que el ciclo cuyo fluido es agua-vapor (Rankine). Ambos se encuentran unidos por el intercambiador de calor gases/agua-vapor, que es la caldera de recuperación de calor. La unión de estos ciclos conduce generalmente a un rendimiento global superior comparado con los rendimientos de los ciclos termodinámicos individuales que lo componen.

Ésta ha sido la razón para elegir un ciclo combinado para este trabajo, ya que en un principio se discutió si operar únicamente con el CLC, o integrar un ciclo de vapor a pesar de incrementar la complejidad de la solución, mejorando con ello el rendimiento del ciclo. Debido a que había casos de estudio sobre los que apoyarse, finalmente un ciclo combinado fue la decisión escogida.

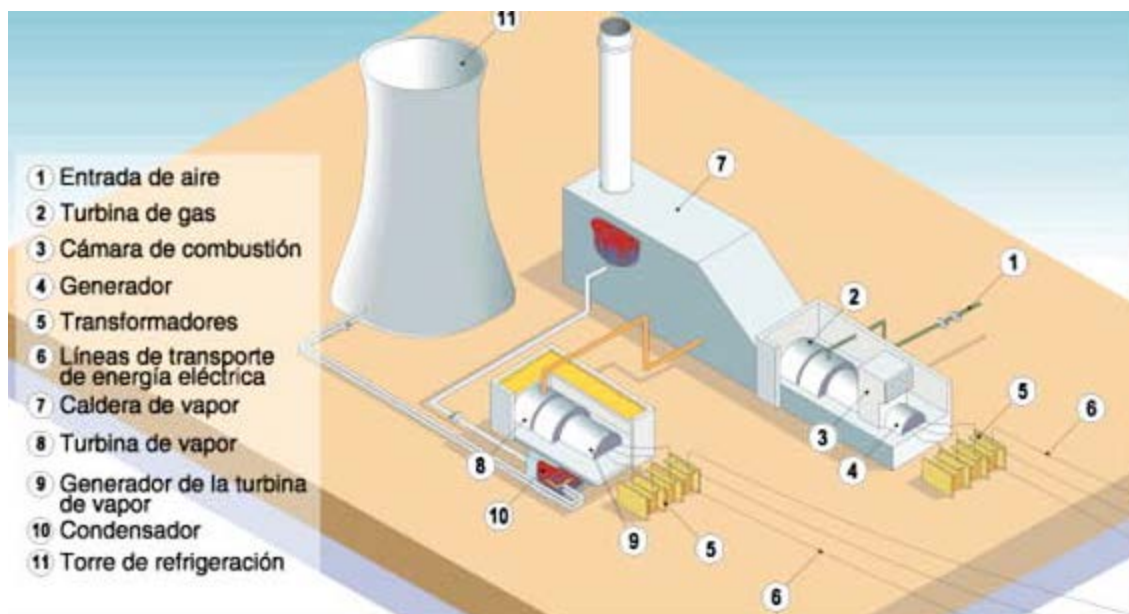


Fig 12. Central de ciclo combinado y sus principales componentes

El uso de los ciclos combinados se debe a que desde un punto de vista tecnológico, resulta difícil conseguir un único ciclo termodinámico que trabaje entre las temperaturas medias de los focos caliente y frío usuales. Por ello se juntan estos dos ciclos: uno responsable de la producción de trabajo con alta eficiencia a altas temperaturas de trabajo (Brayton) y otro para temperaturas medias-bajas (Rankine). La eficiencia global del ciclo combinado vendrá determinada por las eficiencias individuales de los ciclos Brayton y Rankine que lo componen, así como por la transferencia de calor residual procedente del escape de la turbina del ciclo Brayton al ciclo de Rankine por medio de la caldera de recuperación de calor. **Anexo 3.2.**

#### **4.1.1 Cálculo del rendimiento en una central de Ciclo Combinado**

El rendimiento de cualquier componente se obtendrá como ya se sabe como el cociente entre la energía aportada y la obtenida. El rendimiento del ciclo se obtendrá con las ecuaciones que se muestran a continuación a partir del rendimiento de cada subciclo.

$Q_{TG}^+$ : Calor aportado en forma de combustible en el ciclo de alta- turbina de gas.

$Q_{RTG}$ : Calor residual del ciclo de alta- turbina de gas.

$Q_{TV}^+$ : Calor aportado al ciclo de baja- turbina de vapor.

$Q_{RTV}$ : Calor residual del ciclo de baja- turbina de vapor.

$Q_{CH}$ : Calor perdido en el acoplamiento térmico de los dos ciclos, caldera de recuperación de calor.

$W_{TG}$ : Trabajo neto del ciclo de alta- turbina de gas.

$W_{TV}$ : Trabajo neto del ciclo de baja- turbina de vapor.

- El rendimiento del ciclo Brayton viene dado por:

$$\eta_{TG} = \frac{W_{TG}}{Q_{TG}^+}$$

- El rendimiento del ciclo Rankine es:

$$\eta_{TV} = \frac{W_{TV}}{Q_{TV}^+}$$

- El rendimiento de la caldera recuperadora se obtiene como:

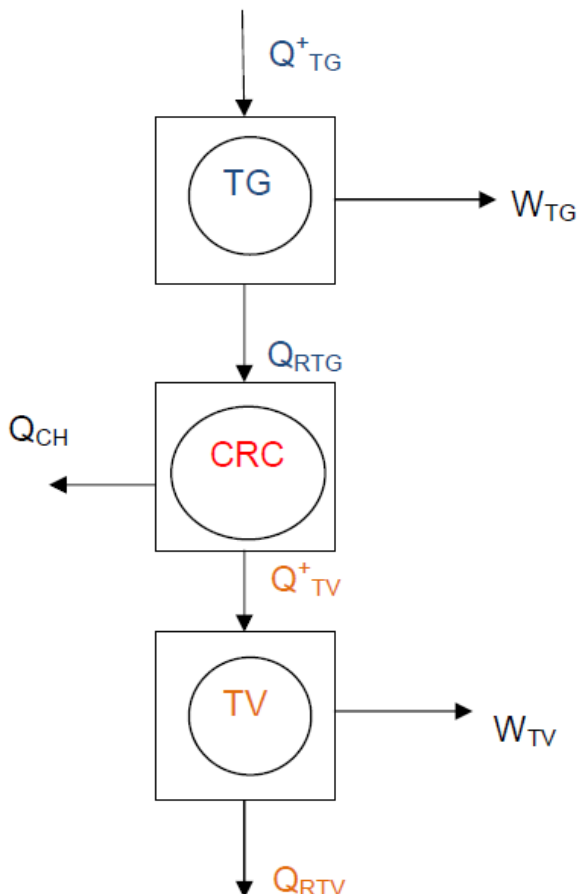
$$\eta_{CR} = \frac{Q_{TV}^+}{Q_{RTG}} = \frac{Q_{RTG} - Q_{CH}}{Q_{RTG}} = 1 - \frac{Q_{CH}}{Q_{RTG}}$$

- El rendimiento del ciclo combinado por tanto será:

$$\eta_{COMB} = \frac{W_{TG} + W_{TV}}{Q_{TG}^+} = \eta_{TG} + \frac{W_{TV}}{Q_{TG}^+} = \eta_{TG} + \frac{W_{TV} Q_{TV}^+}{Q_{TV}^+ Q_{TG}^+}$$

$$\eta_{COMB} = \eta_{TG} + \eta_{TV} \eta_{CR} \frac{Q_{RTG}}{Q_{TG}^+} = \eta_{TG} + \eta_{TV} \eta_{CR} \frac{(Q_{TG}^+ - W_{TG})}{Q_{TG}^+}$$

$$\eta_{COMB} = \eta_{TG} + \eta_{TV} \eta_{CR} (1 - \eta_{TG})$$



Estas expresiones demuestran la importancia para el rendimiento del ciclo combinado el proceso de recuperación de calor y el acoplamiento térmico entre los ciclos. Se puede concluir que no necesariamente la combinación de ciclos de alta y de baja temperatura de máximo rendimiento da como resultado el ciclo combinado de iguales prestaciones, ya que el rendimiento global del ciclo combinado depende también del rendimiento obtenido en la caldera de recuperación de calor.

La eficiencia se puede aumentar optimizando el proceso para reducir las pérdidas asociadas a distintos dispositivos que componen el ciclo y disminuyendo los saltos de temperatura existente entre los gases de salida de la turbina de gas y el ciclo agua-vapor en la caldera de recuperación. Esto último se consigue aumentando el número de niveles de presión en la caldera, recalentando el vapor, e introduciendo un nivel de presión supercrítico en el ciclo de Rankine, dando lugar además a una mayor temperatura media del foco caliente en el ciclo de vapor, y por consiguiente, a una mejora de su rendimiento.

## **4.2 Disposiciones de la central.**

### **4.2.1 CLC (Ciclo Brayton)**

Todas las posibles configuraciones consultadas cumplen las siguientes características:

- El ciclo Brayton empleará como combustible metano.
- Los reactores son fijos alternos al tratarse todos ellos de sistemas presurizados. Las plantas de CLC presurizadas usando lechos fluidizados interconectados podrían tener dificultades técnicas para mantener una circulación de sólidos estable. Se ha propuesto el uso de reactores de lecho fijo alternos para asegurar una corriente con una temperatura elevada continua de suministro a la turbina de aire. Para ello se alternan ciclos de oxidación y reducción en los reactores intercalados con períodos cortos de fluidificación leve del lecho después de cada ciclo para nivelar la temperatura y los perfiles de concentración.

Esta configuración se lleva a cabo de acuerdo a conseguir mayores eficiencias energéticas para combustibles gaseosos en CLC. Por otro lado, la planta que mostraba datos acerca de los parámetros de operación del ciclo empleaba esta configuración por lo que finalmente, con las ventajas energéticas y un modelo de soporte real, fue la decisión escogida. Al tratarse de un sistema CLC presurizado existe un compresor a la entrada de los reactores. De acuerdo con la bibliografía, un valor típico de presión en los reactores serían 20 bares a la salida del compresor (7) (8). Las principales ventajas de este lecho son que se evita la separación de gas y las partículas y se puede trabajar bajo presión.

Desventajas: necesidad de trabajar a alta temperatura y con un alto flujo de la corriente de gas. Sería necesario un sofisticado sistema de válvulas de alimentación y de los gases a la salida que podrían ser un problema, así como también el funcionamiento alterno para las turbinas de gas.

Además, la transferencia de calor en un lecho de relleno debe ser analizado cuidadosamente, siendo ésta una característica muy importante para el proceso. Una primera evaluación del concepto se hizo con un portador de oxígeno con base de cobre y metano como combustible.

- Uso de 2 niveles de presión. **Anexo 5.**

Algunas de las disposiciones actuales para una central de ciclo combinado con CLC son:

- **4.2.1.1 Caso Base de ciclo combinado con CLC**

Un ciclo combinado con CLC acoplado en el caso más sencillo. Constaría de un único reactor CLC, una turbina de aire, una turbina de  $CO_2$  y un ciclo de vapor. Se pueden lograr eficiencias netas de aproximadamente 52% y una temperatura de oxidación de 1200°C. Estos rendimientos son orientativos para comparar cada una de las posibles disposiciones y se han tomado de una central que usa  $NiO/NiAl_2O_4$ . No podrán tomarse como referencia para nuestro caso de estudio.

El funcionamiento sería el siguiente:

- El aire es comprimido y entra en el reactor de oxidación donde reacciona con el metal reducido.
- Al mismo tiempo en una operación continua, el combustible reacciona con el óxido de metal en el reactor de reducción.
- El combustible se asume como presurizado.
- El aire a alta temperatura y bajo en oxígeno sale del reactor de oxidación a la turbina de aire. Una purga de aire del compresor se usa como refrigerante para la turbina.
- El escape de la turbina de aire es usado para generar vapor en el ciclo Rankine a dos niveles de presión. El vapor se expande en una turbina hasta la presión de condensación. El aire empobrecido de oxígeno y enfriado a la salida de la caldera se emite a la atmósfera.

- En el reactor de reducción, la reacción de óxido de metal con el combustible produce una corriente de escape de  $CO_2$  y agua. Tras la expansión en la turbina de  $CO_2$ , se precalienta el combustible y finalmente la corriente finaliza en la planta de deshidratación y compresión de  $CO_2$ .

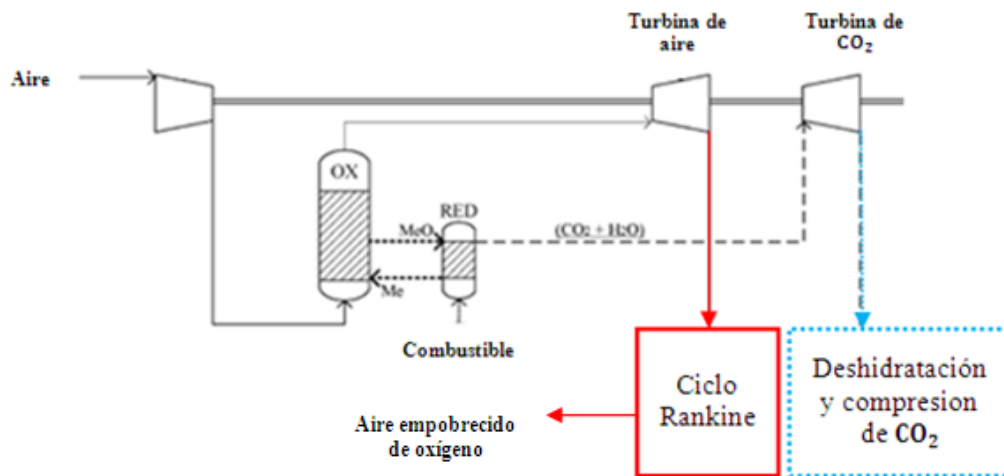


Fig 13. Caso Base de CLC en ciclo combinado.

La figura 13 muestra el Caso Base de CLC simplificando el ciclo Rankine y la compresión y deshidratación de la corriente de agua y  $CO_2$ . También se ha eliminado el precalentador de combustible y una derivación del gasto de aire a la salida del compresor hasta la turbina de aire para refrigerarla.

La eficiencia neta es del 51'8% exactamente con la compresión de  $CO_2$  incluida. Las temperaturas en el reactor de reducción y oxidación son: 980 y 1200°C. En CLC, la temperatura de salida del reactor de oxidación es el factor determinante en la eficiencia de la planta. Cuanto mayor sea esta temperatura, mayor será la temperatura de entrada en la turbina y por tanto, la eficiencia de la planta.

Existen limitaciones en cuanto a la temperatura en el interior del reactor de oxidación, ya que las turbinas actuales pueden soportar hasta los 1400 °C. Las partículas del portador de oxígeno deben soportar temperaturas cercanas a las máximas de las turbinas de gas actuales. Este hecho está siendo investigado para conseguir óxidos de metal que soporten estas temperaturas.

- **4.2.1.2 Caso de ciclo combinado con CLC y un único recalentamiento**

Con el fin de lograr una eficiencia de oxidación razonable a temperaturas más bajas, se introduce un recalentamiento en la turbina de aire mediante el uso de múltiples reactores CLC. En el caso de un único recalentamiento se obtiene un rendimiento del 51% y una temperatura de oxidación de 1000°C. En el caso de comprimir el  $CO_2$  a 110 bares los resultados serían 1200°C para la temperatura de oxidación y en torno al 53% de eficiencia neta.

La introducción de recalentamiento en la turbina de aire en un ciclo de CLC-combinado que funciona a una cierta temperatura de oxidación, junto con una elección adecuada de la relación de compresión del compresor, dará lugar a un aumento de la eficiencia general a la misma temperatura de oxidación. Sin embargo, si el recalentamiento se introduce en la turbina de aire a una temperatura de oxidación relativamente baja y segura, puede dar lugar a una eficiencia comparable a la de una temperatura de oxidación más alta en el mismo ciclo sin recalentamiento.

Las características respecto al caso base son: una turbina de  $CO_2$  con dos niveles de presión y dos reactores de CLC de alta y baja presión (AP, BP) con la misma temperatura de oxidación. Existe también una turbina de alta y baja presión de aire (AP, BP).

Las diferencias en el funcionamiento respecto a la configuración base son:

- El aire del compresor se dirige al reactor de aire de alta presión y luego se dirige a la turbina de alta presión de aire.
- Una vez expandido, el aire baja a la presión del reactor de baja y entra en éste para oxidarse. El recalentamiento se produce en este punto con un mayor consumo de oxígeno. Finalmente se expande en la turbina de baja.
- El escape del primer reactor de reducción (S13) se expande en la turbina de  $CO_2$  hasta la presión de escape del segundo reactor. El escape resultante de ambas corrientes se expande hasta la presión del reactor de reducción de baja y finalmente hasta presión atmosférica. Finalmente la corriente se dirige a la planta de compresión y deshidratación.





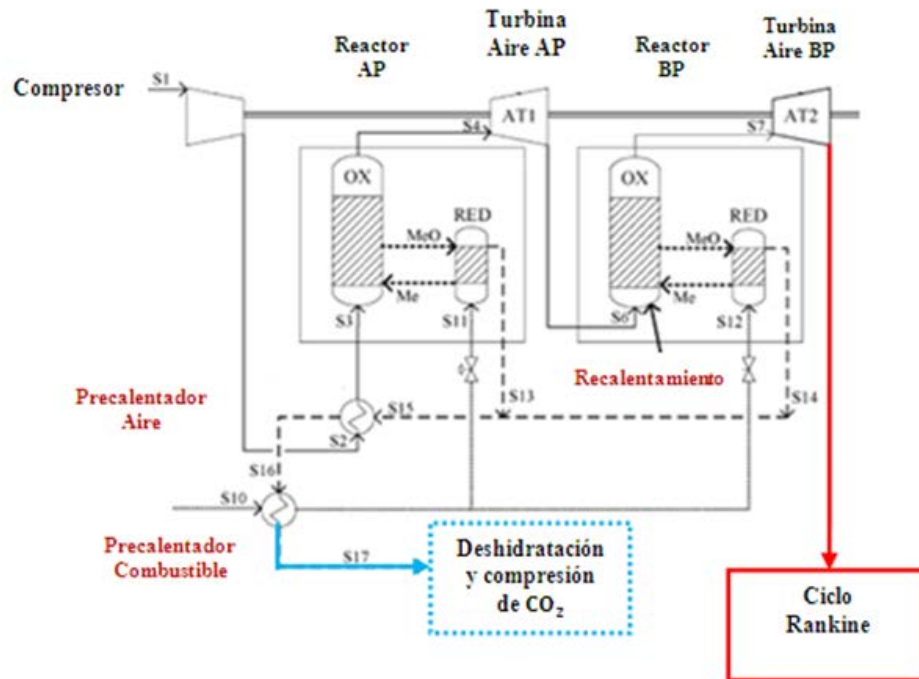


Fig 15. CLC en ciclo combinado con recalentamiento y recuperación de escapes.

La figura 15 representa el diagrama del ciclo de CLC con recalentamiento y recuperación de escapes con las mismas hipótesis que en los demás casos.

Con todo esto, la elección final fue emplear el caso base de CLC con turbina de dióxido de carbono.

Esto se debe a que la eficiencia neta respecto al caso con recalentamiento es sólo un 1'2% inferior con la compresión de  $CO_2$  incluida. Esta variación es significativamente pequeña en comparación con la complejidad de una central con 4 reactores en total con el consiguiente riesgo de aumento de las probabilidades de fallo de algún componente. Por otro lado el gasto en combustible y portadores de oxígeno también aumentarán. Además como ya se ha dicho anteriormente, empleando como portador de oxígeno el cobre, la temperatura de oxidación es baja. En caso de llegar a emplearse otro portador con mayor temperatura de oxidación, con el único objetivo de aumentar la eficiencia neta, ésta sería comprable a la del ciclo con recalentamiento con cobre pero sin las desventajas anteriormente mencionadas.

- **4.2.1.4 Turbinas de gas**

Es el elemento encargado de transformar la energía de combustión de un gas o de un líquido en energía mecánica. Emplea el ciclo termodinámico Brayton.

En la configuración más simple el aire es filtrado, comprimido en el compresor e introducido como comburente en la cámara de combustión. Parte del aire comprimido puede emplearse para la refrigeración de las partes con mayor temperatura de la cámara de combustión y de las primeras etapas en la turbina de gas.

Los gases resultantes de la combustión ceden parte de su energía en los álabes de la turbina por su expansión de dando lugar a una energía mecánica en el eje. La máxima temperatura admisible por los gases, tanto en la cámara de combustión como a la entrada de la primera etapa, está limitada por las limitaciones térmicas y mecánicas de los materiales empleados.

En el escape de la turbina, los gases contienen una gran cantidad de energía (aproximadamente el 60% de la energía aportada en forma de combustible que suele ser gas natural) y que es recuperada en su mayor parte en la caldera de recuperación de calor. **Anexo 6.1.**

La figura 16 muestra de forma muy esquemática el diagrama del ciclo Brayton. Hay que recordar que los reactores son fijos alternos y los reactores que en las figuras aparecen como de reacción u oxidación no cumplen siempre esta función, variando por tanto según en qué modo funcione cada uno, la dirección de las corrientes a su salida a la turbina de aire o  $CO_2$ . No se ha representado la entrada de aire y combustible según corresponda a cada reactor. Tampoco se tendrá en cuenta la compresión del  $CO_2$ .

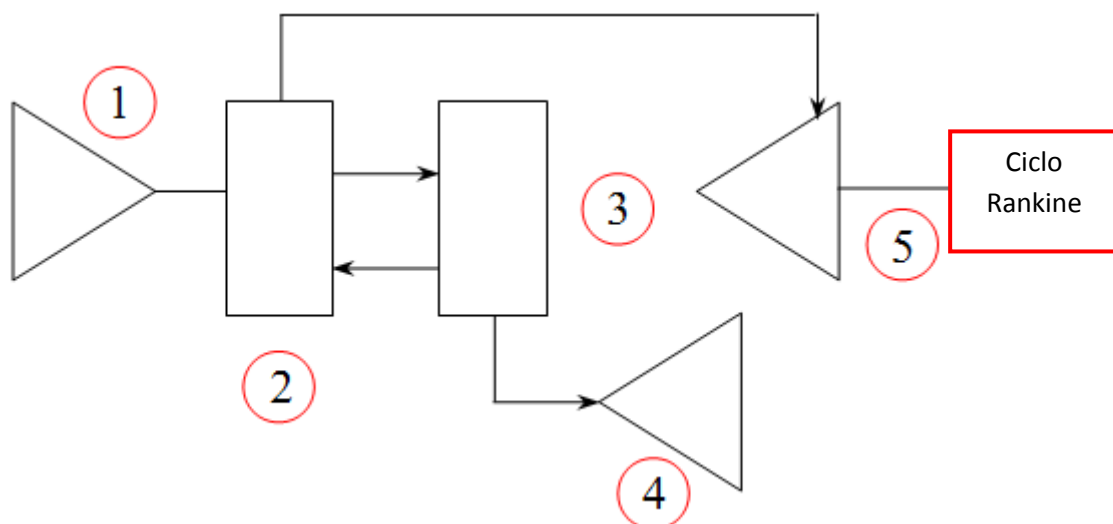


Fig 16. Diagrama simplificado del ciclo Brayton con caso base de CLC para central gas-vapor.

(1) Compresor (2) Reactor de aire (3) Reactor de combustible (4) Turbina de  $CO_2$  (5) Turbina de aire

#### 4.2.2 Ciclo Vapor (Ciclo Rankine)

Para el ciclo de vapor se ha tomado como referencia el caso de un ciclo combinado con dos niveles de presión, y cuyo combustible es el metano, como aproximación para el ciclo Rankine (12).

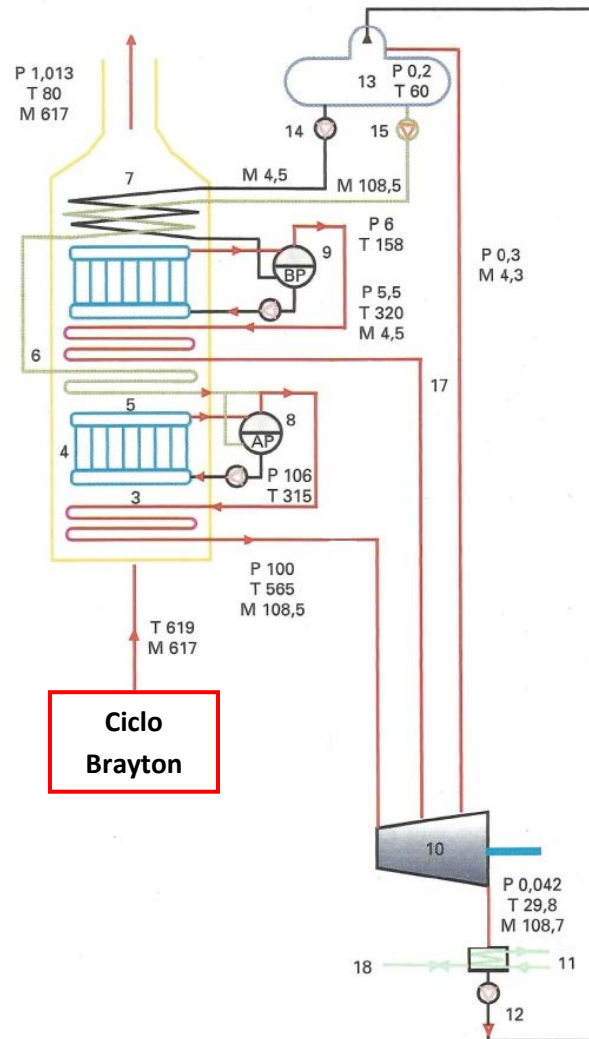


Fig 17. Ciclo Rankine con dos niveles de presión de un ciclo combinado gas-vapor.

Presiones (P) bar, Temperaturas (T) °C y gastos másicos (M) Kg/s

Leyenda: (3) Sobrecalentador alta presión (4) Evaporador alta presión (5) Economizador alta presión (6) Sobrecalentador baja presión (7) Economizador alta/baja presión (8) Calderín alta presión (9) Calderín baja presión (10) Turbina de vapor (11) Condensador (12) Bomba condensado (13) Desgasificador (14) Bomba de agua de alimentación alta presión (15) Bomba de agua de alimentación baja presión

La principal variación respecto a este ciclo que se ilustra en la figura 17 es la simplificación de los sobrecalentadores (3)(6), economizadores (5)(7), calderines de alta y baja presión (8)(9) y evaporador de alta presión (4) por dos grupos intercambiadores de calor. Por otro lado, se han eliminado el suministro de vapor al desgasificador en los arranques, el by-pass de vapor al condensador y la reposición de agua al ciclo. Estas medidas se han llevado a cabo porque la simulación se hará en condiciones de operación normales en las que no sean necesarios los arranques, paradas y la reposición de agua. Las presiones y algunos gastos máscicos y temperaturas sí se han mantenido respecto al ciclo de referencia.

Con todo esto, el ciclo Rankine final se puede observar en la figura 18.

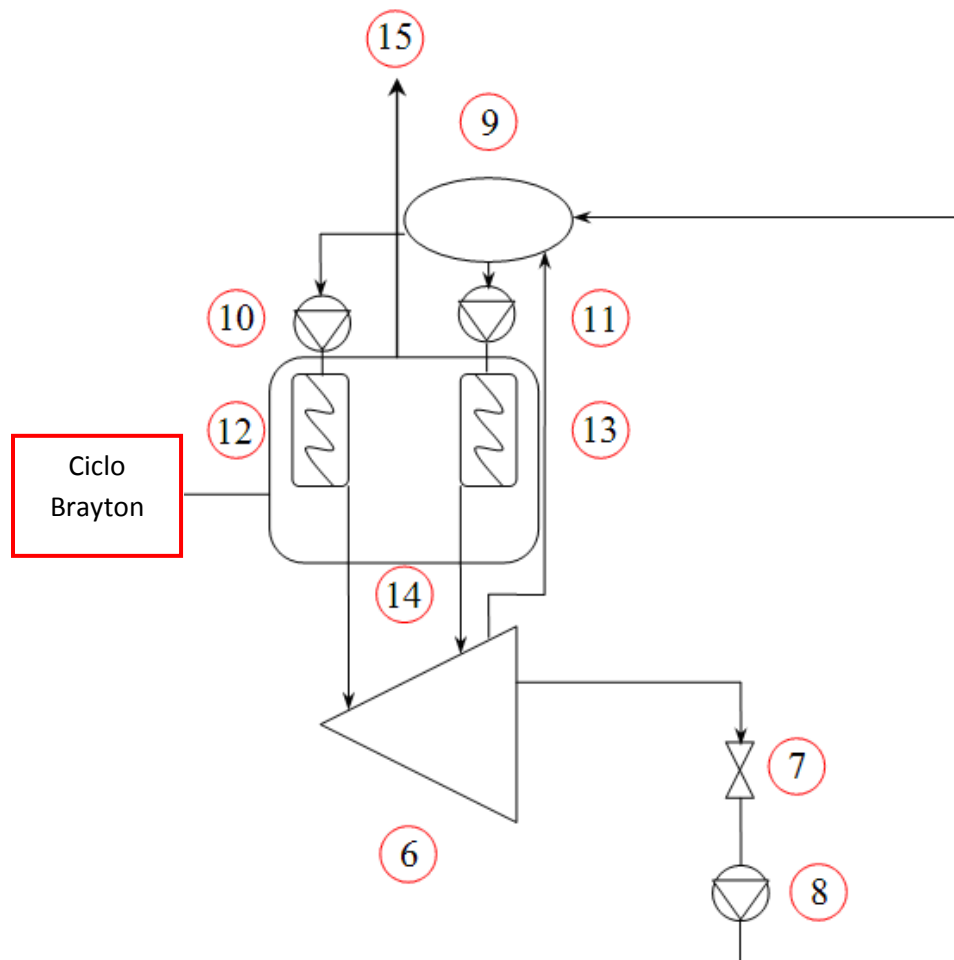


Fig 18. Diagrama simplificado del ciclo Rankine con dos niveles de presión.

(6) Turbina de vapor (7) Condensador (8) Bomba condensado (9) Desgasificador (10) Bomba alta presión (11) Bomba baja presión (12) Grupo intercambiador calor alta presión (13) Grupo intercambiador calor baja presión (14) Caldera recuperadora de calor (15) Salida de aire a menor temperatura y empobrecido de oxígeno de la turbina de aire

Se va a explicar brevemente las características de la turbina de vapor, desgasificador y la caldera recuperadora de calor. En el **anexo** existe información más detallada de estos elementos.

- **4.2.2.1 Turbinas de vapor**

En las turbinas de vapor empleadas en los ciclos combinados, en su configuración más sencilla, el vapor procedente de la caldera de recuperación de calor se expande en la turbina hasta la presión de condensación. La energía del vapor no transformada en energía mecánica en el proceso de expansión se cede en el condensador, donde el vapor de agua se transforma en agua líquida, y para facilitar la subida de presión posterior.

Las turbinas de vapor empleadas en los ciclos combinados son principalmente similares a las empleadas en centrales convencionales, aunque presentan características específicas que se describirán más adelante. **Anexo 6.2.**

- **4.2.2.2 Desgasificador**

En la mayoría de las centrales de ciclo combinado gas-vapor existe, como parte del equipo básico, un intercambiador de calor de mezcla denominado desgasificador. Su objetivo, más que calentar el agua a la entrada del economizador, es eliminar los gases disueltos en el agua y evitar fenómenos de corrosión en los tubos de la caldera.

- **4.2.2.3 Caldera recuperadora de calor**

Una caldera es un equipo que consta de diferentes elementos destinados a la producción de vapor de agua o de cualquier otra clase de vapor a partir de su fase líquida. Estos elementos son: sobrecalentadores, evaporadores y economizadores.

La caldera de recuperación de calor en un ciclo combinado es el dispositivo que aprovecha la energía de los gases de escape de la turbina de gas transformándola en vapor para el ciclo Rankine. Con posterioridad, ese vapor puede transformarse en electricidad en la turbina, ser utilizado directamente (todo o en parte) en procesos industriales o bien emplearse en la producción de calor en sistemas de calefacción centralizados. **Anexo 6.3.**

### 4.3 Caso de estudio

Por tanto, finalmente la planta constará de un ciclo básico de CLC con una turbina de  $CO_2$ . Se ha obviado el uso de aire a la salida del compresor para refrigerar la turbina de aire y el precalentador de combustible. Se ha simplificado la compresión y deshidratación de  $CO_2$ .

Para el ciclo Rankine constará de 2 niveles de presión con desgasificador y simplificándose los sobrecalentadores, economizadores, evaporadores y calderines por dos intercambiadores de calor. Los gastos másicos, temperaturas y presiones del ciclo Rankine se mantendrán y a partir de éste se calculará el ciclo con CLC, del que se conoce la presión a la salida del compresor y temperaturas de los reactores, pero no los gastos másicos. Los gastos másicos serán cuatro: combustible, aire, portador de oxígeno y  $CO_2$ .

Combinando todas las simplificaciones de ambos ciclos e integrando el CLC en un ciclo combinado normal, el diagrama de todo el proceso queda reflejado con la figura 19.

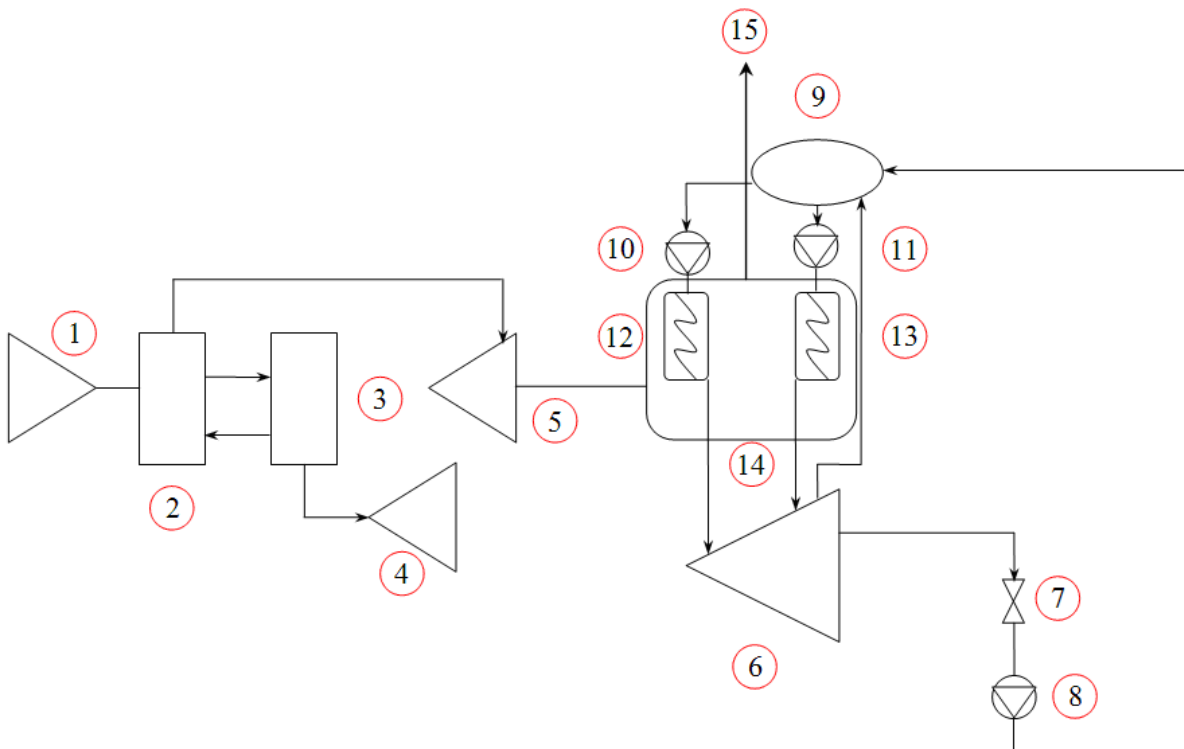


Fig 19. Central de ciclo combinado gas-vapor con CLC y turbina de  $CO_2$

(1) Compresor (2) Reactor de aire (3) Reactor de combustible (4) Turbina de  $CO_2$  (5) Turbina de aire (6) Turbina de vapor (7) Condensador (8) Bomba condensado (9) Desgasificador (10) Bomba alta presión (11) Bomba baja presión (12) Grupo intercambiador calor alta presión (13) Grupo intercambiador calor baja presión (14) Caldera recuperadora de calor (15) Salida de aire a menor temperatura y empobrecido de oxígeno de la turbina de aire

A continuación se mostrarán los ciclos modelizados en Cyclepad cada uno por separado y de manera simplificada.

#### 4.4.1 Diseño del ciclo Brayton (CLC con turbina de $CO_2$ )

Para el ciclo Brayton se ha modelizado el compresor, el reactor de aire como una cámara de combustión, la turbina de aire y la de  $CO_2$ . Los intercambiadores de calor se han simplificado en un primer momento como cámaras de combustión (Int. Ap y Bp). El Splitter (SPL1) ha sido necesario su colocación porque no hay que olvidar que a la salida del reactor de aire, parte del oxígeno ha sido capturado por el portador. De esta forma, un porcentaje del gasto másico de aire será empleado para oxidar las partículas metálicas (Port. Ox.) y el restante será el que se expanda en la turbina de aire. El gasto másico total del portador será función de la capacidad portadora de éste y del gasto de aire a la entrada del reactor. La corriente de aire que no haya oxidado al portador a la salida del reactor vendrá determinada por un balance de energía entre la salida de la turbina de aire (S6) y la salida del intercambiador de baja presión (S8) con el ciclo Rankine.

El gasto másico de la turbina de  $CO_2$  dependerá del gasto de combustible empleado en el reactor de combustible de acuerdo con el ratio con el portador de oxígeno.

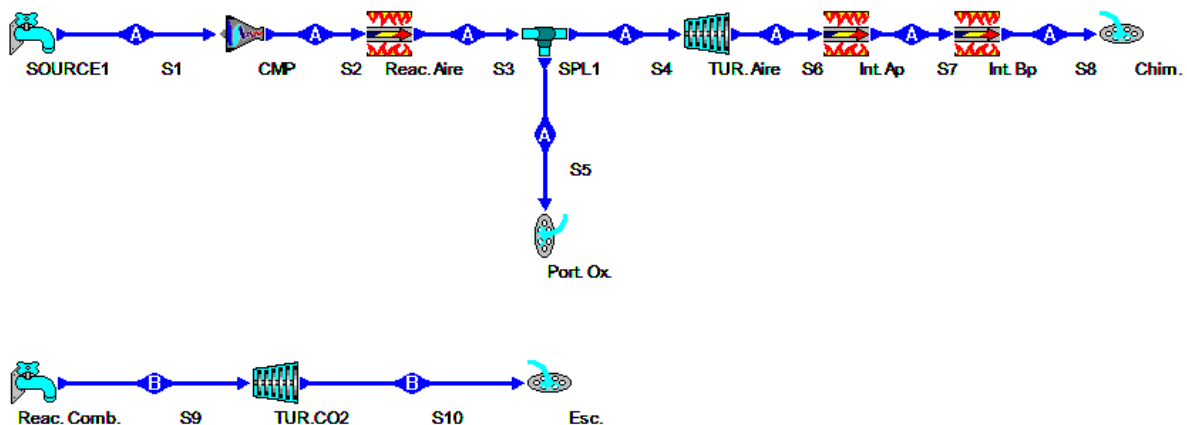


Fig 20. Diagrama en Cyclepad del Ciclo Brayton con CLC y turbina de  $CO_2$

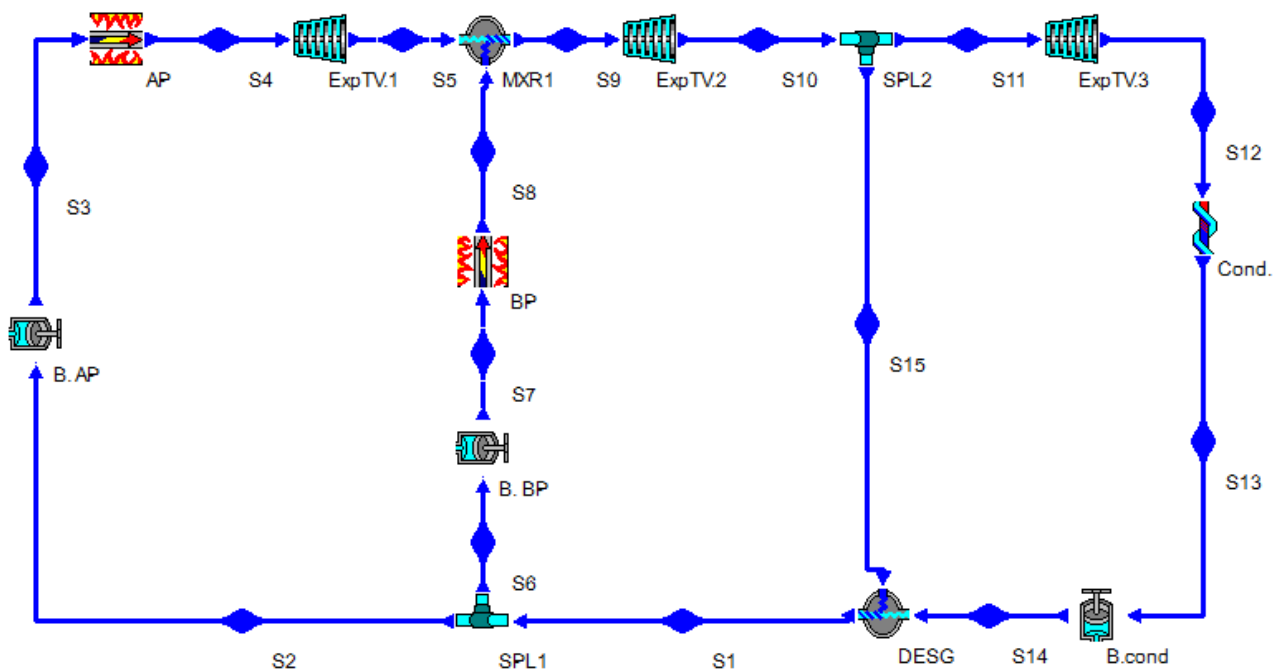


Fig 21. Diagrama en Cyclepad del Ciclo Rankine con dos niveles de presión.

Para representar el ciclo Rankine por separado también se han implementado dos cámaras de combustión como los dos grandes grupos de intercambiadores de calor de alta y baja presión. La expansión en la turbina de vapor se ha diseñado como tres turbinas en serie para simular cada una de las extracciones e inyecciones de vapor.

La primera expansión se produce con la entrada de vapor de alta presión a la turbina tras el intercambio de energía con el ciclo Brayton. Tras ésta, se produce la inyección de vapor procedente del circuito de baja presión en el cual se ha producido también la transferencia de calor residual. Tiene lugar la segunda expansión con el flujo de vapor total y después parte del vapor se derivará al desgasificador, mientras que el restante terminará de expandirse hasta la presión de condensación y bombeándose posteriormente hasta la presión del desgasificador. Tras el desgasificador, se juntan las corrientes de condensación y de extracción de vapor de la turbina antes de la expansión final, y de nuevo se obtendrá el gasto másico total que se derivará en dos gastos: uno para el circuito de alta presión (AP) y baja presión (BP) para posteriormente ser bombeados a sus respectivas presiones.



#### 4.4.3 Diseño del ciclo Combinado

Finalmente la integración de ambos ciclos difiere de cada uno por separado en la integración de los dos intercambiadores de calor en cada uno como se observa a continuación.

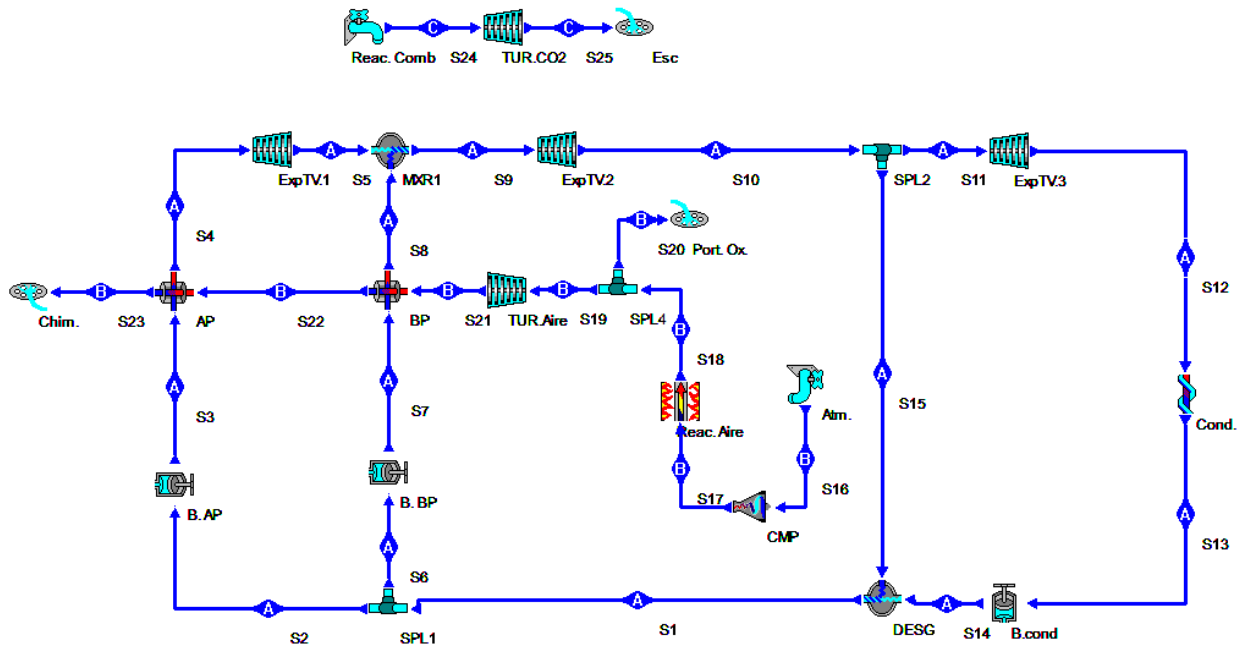


Fig 22. Diagrama en Cyclepad del Ciclo Combinado gas-vapor (Ampliada en anexo punto 8.).

#### **4.4.4 Balances de masa**

El balance de masa determina el gasto másico de aire y del portador en el reactor de aire, y del portador y de  $CO_2$  en el reactor de combustible. Dependiendo del tipo de portador y combustible empleados, los gastos másicos podrán ser diferentes en unos casos u otros al tener diferentes ratios. Para determinar cada uno de ellos es necesario primero calcular el gasto a la salida del reactor de aire mediante un balance de energía que se realizará a continuación y a partir de éste hallar el resto.

Para el portador de oxígeno, el gasto másico se puede obtener mediante la relación entre la capacidad de transporte de oxígeno de éste y el gasto másico total de aire. En el caso del cobre con alúmina como material de soporte la capacidad de transporte de oxígeno en este trabajo es de 0.042 (Tabla 3).

$$\text{Portador de oxígeno/Aire}=0.042$$

De acuerdo con la bibliografía (9), se ha determinado que el parámetro más importante es el ratio portador de oxígeno/ combustible. Para una conversión completa del metano sin emisiones de  $CO$  o  $H_2$  se obtiene a  $800^{\circ}C$  de temperatura de oxidación con un ratio de 1'4. Debido a que no existe información para interpolar, se mantendrá este ratio para una temperatura de  $950^{\circ}C$  en el reactor de aire para nuestro caso.

$$\text{Portador de oxígeno/Combustible}=1.4$$

#### **4.4.5 Balance de energía**

En un primer momento se pensó en modelar el ciclo Brayton a partir de los gastos másicos, temperaturas y presiones del ciclo Rankine con dos niveles de presión mostrado anteriormente. Sin embargo finalmente esto no fue posible.

En primer lugar las temperaturas del ciclo Rankine eran demasiado altas. Tras la expansión en la turbina de aire, se necesitaba una presión elevada para mantener una temperatura a la salida suficientemente elevada como para poder intercambiar todo el calor necesario. Sin embargo, debido a las bajas temperaturas a la salida del reactor (950°C) no existía mucho margen de mejora. El trabajo desarrollado por la turbina era menor que el realizado por el compresor por lo que el ciclo Brayton en vez de generar, consumía energía para poder trabajar con unas temperaturas tan altas en el ciclo Rankine. Además hay que recordar que el gasto de aire con el que trabaja el compresor es el total mientras que la turbina expande el gasto de aire resultante de ceder parte del oxígeno al portador, con lo que el problema se agravaba ligeramente.

Se estableció una temperatura fija a la salida del intercambiador de alta presión de 85°C. Con esto se determinó una temperatura a la salida de la turbina de aire de 500°C en vez de los 680°C iniciales consiguiendo que el trabajo de ésta fuera mayor que el del compresor. Una temperatura más baja no tenía la energía suficiente como para intercambiar el calor necesario en ciclo Rankine.

En el ciclo Rankine se fijaron unos gastos másicos de 108'5 Kg/s para el circuito de alta presión y 4'5 Kg/s para el circuito de baja con unas temperaturas en los focos fríos de 69'59°C y 69'14°C. A partir de aquí se determinaron unas temperaturas de 400 (AP) y 200°C (BP) en cada circuito para los focos calientes. La entrada en el desgasificador se diseñó con un gasto másico de 13 Kg/s y 100 Kg/s para el condensador. Estos gastos son diferentes al ciclo Rankine de referencia ya que empleando los ya conocidos el ciclo no podía resolverse.

- Ciclo Rankine

#### Intercambiador AP (S4 y S3)

Gasto másico= 108'5 Kg/S

Entalpía foco frío (S3)= 299'5 KJ/Kg

Entalpía foco caliente (S4)= 3096 KJ/kg

#### Intercambiador BP (S8 y S7)

Gasto másico= 4'5 Kg/S

Entalpía foco frío (S7)= 289'8 KJ/Kg

Entalpía foco caliente (S8)= 2852 KJ/kg

La figura 23 muestra los datos para la entrada y salida de cada grupo intercambiador en el ciclo de vapor.

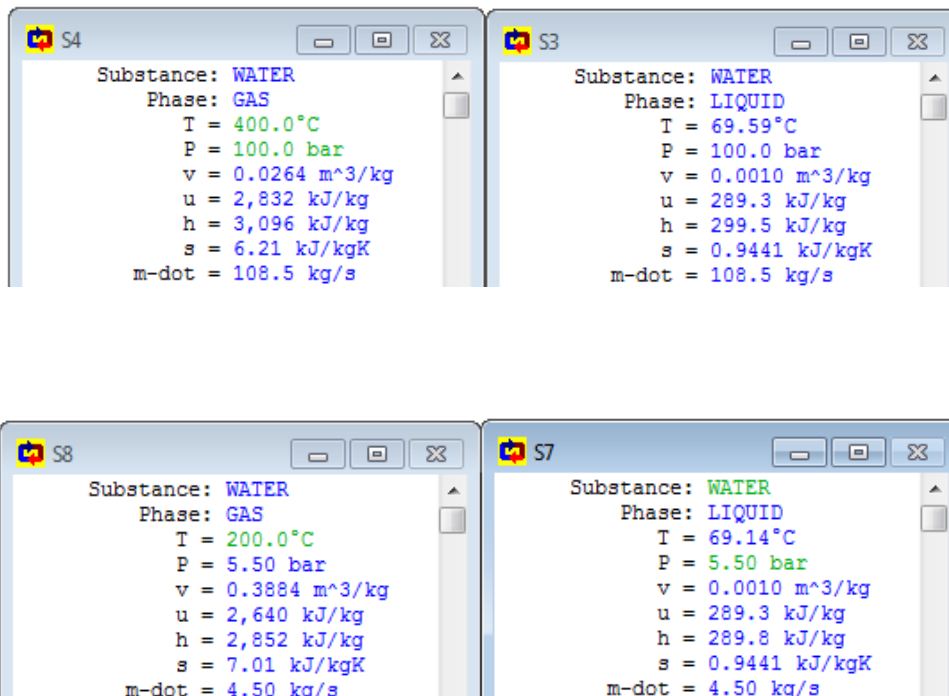


Fig 23. Temperaturas, presiones, gastos másicos y entalpías en los intercambiadores en el ciclo Rankine.

- Ciclo Brayton

Gasto másico= Desconocido

Temperatura a la salida del intercambiador de baja presión= 85°C

Temperatura a la entrada del intercambiador de alta presión= 500°C

Cp aire=1012 J/g.K

La figura 24 muestra los datos para la entrada y salida de cada grupo intercambiador en el ciclo de CLC.

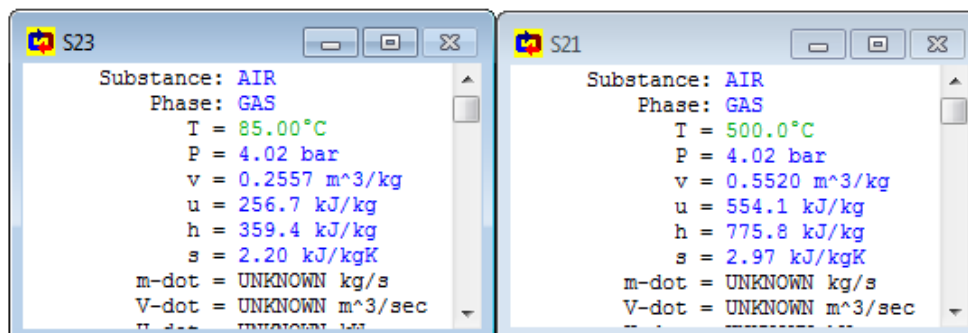


Fig 24. Temperaturas y presión en los intercambiadores en el ciclo Brayton.

Resolviendo el balance de energía se obtendrá el gasto de aire a la entrada de la turbina de aire:

$$m_{wap}(S_4 - S_3) + m_{wbp}(S_8 - S_7) = m_a \cdot C_{pa} \cdot (T_{21} - T_{23})$$

$$108'5 \text{ Kg/s} (3096 - 299'5) \text{ KJ/Kg} + 4'5 (2852 - 289'8) =$$

$$= m_a \cdot 1'012 \text{ KJ/Kg} \cdot \text{K} (500 - 85)^\circ\text{C}$$

$$m_a = 750 \text{ Kg/s}$$

El gasto másico de portador de oxígeno se obtuvo como la diferencia del gasto másico total de aire a la entrada del reactor menos el gasto de aire a la entrada de la turbina. Recordar que el portador tiene una capacidad transportadora de 0'042. Considerando que en el aire hay un 21% de oxígeno y el 79% restante son otros elementos, nitrógeno casi en su totalidad, la ecuación se resolvería de la siguiente manera:

$$m_a = 750 \text{ Kg/s} = m_{aT}(0'79 + 0'21(1 - 0'042))$$

$$m_{aT} = 756'67 \text{ Kg/s}$$

$$m_{aT} - m_a = m_{port} = 6'67 \text{ Kg/s}$$

El gasto de combustible y de  $CO_2$  a la salida del reactor de combustible hacia la turbina de  $CO_2$  se calculará a partir del ratio portador de oxígeno/combustible=1'4.

$$m_{comb} = m_{CO_2} = \frac{m_{port}}{1'4} = 4'76 \text{ Kg/s}$$

Para un gasto másico de 750 Kg/s y con las temperaturas anteriores se obtenía un rendimiento térmico del 42'35% y una potencia de 176'040 MW. Sin embargo se pudo rebajar la temperatura en el foco caliente de alta presión del ciclo Rankine a 350°C. Esto dio lugar, con el mismo gasto másico, a una temperatura a la salida de la turbina de 478'5°C, permitiendo expandir más los gases del aire y obtener mayor potencia, así como una mejora en el rendimiento térmico. En concreto se obtuvo una eficiencia de 44'48% y 184'879 MW de potencia. Para estos resultados todos los componentes se han considerado ideales, ya que simplemente se quería comparar las diferencias al bajar la temperatura de 400 a 350°C en el foco caliente del ciclo Rankine. El ciclo fue modelado como un motor térmico. Los resultados se pueden compara en la figura 25.

$$108'5 \text{ Kg/s} (2922 - 299'5) \text{ KJ/Kg} + 4'5(2852 - 289'8) \\ = 750 \text{ Kg/s} \cdot 1'012 \text{ KJ/Kg} \cdot K(T_{21} - 85)^\circ\text{C}$$

$$T_{21} = 478'5^\circ\text{C}$$

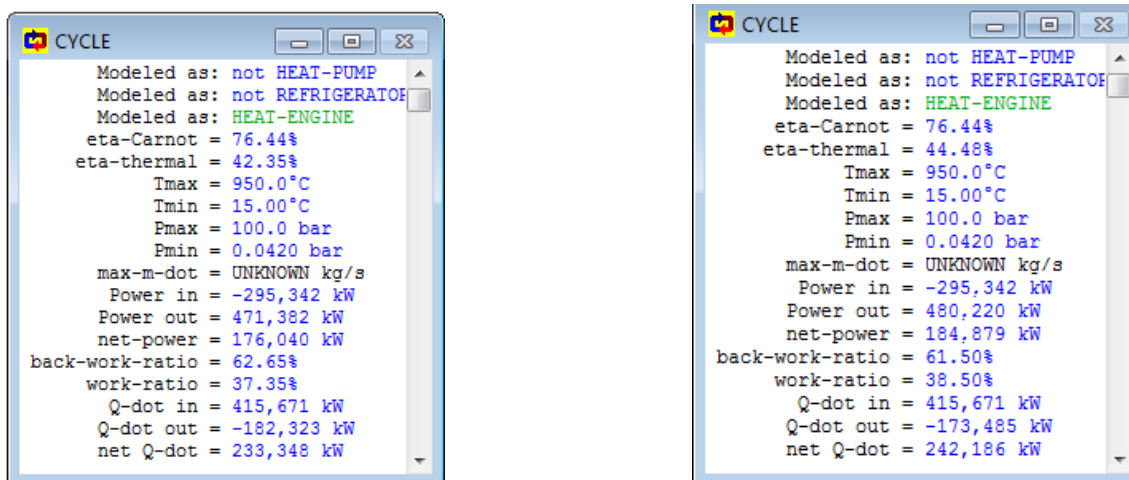
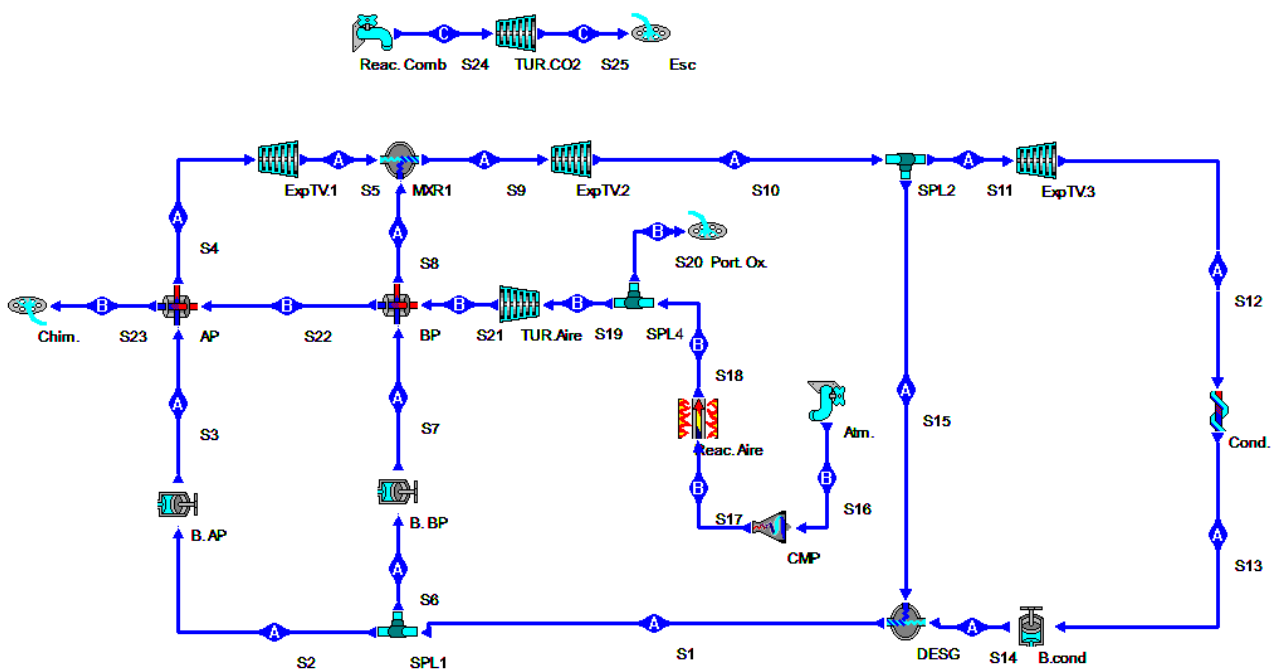


Fig 25. Resultados de la planta con temperatura de salida de 400°C (izda.) y 350°C (dcha.) a la salida del intercambiador de baja presión del ciclo de vapor y con todos los componentes con rendimiento 100%.

Posteriormente se establecieron unos rendimientos del 90% para todos los elementos menos para las bombas, que se asumió un rendimiento del 100% en ellas y en la turbina de  $CO_2$ . Esta suposición se realizó de acuerdo a que la potencia consumida por las bombas es marginal comparada con la del compresor. Por otro lado el gasto másico para la turbina de  $CO_2$  es reducido, por lo que las pérdidas producidas serán menores comparado con las demás turbinas.

#### 4.4.6 Resultados para el ciclo Rankine



##### Splitter número 1 (SPL1)

Distribuye el gasto másico de agua procedente de la salida del desgasificador sin pérdidas de presión, a 0'3 bares (S1), que llegará a las bombas. Para la bomba de alta presión (AP) serán 108'5 kg/s y para la bomba de baja presión (BP) 4'5 kg/s.

- Bomba de alta presión

Bombee de 0'3 (S2) a 100 bares (S3).

El agua es saturada a la entrada de la bomba. Calidad 0.

Gasto másico= 108'5 Kg/s. Potencia consumida= -1106 KW

Adiabática e isentrópica.

Figura 26.

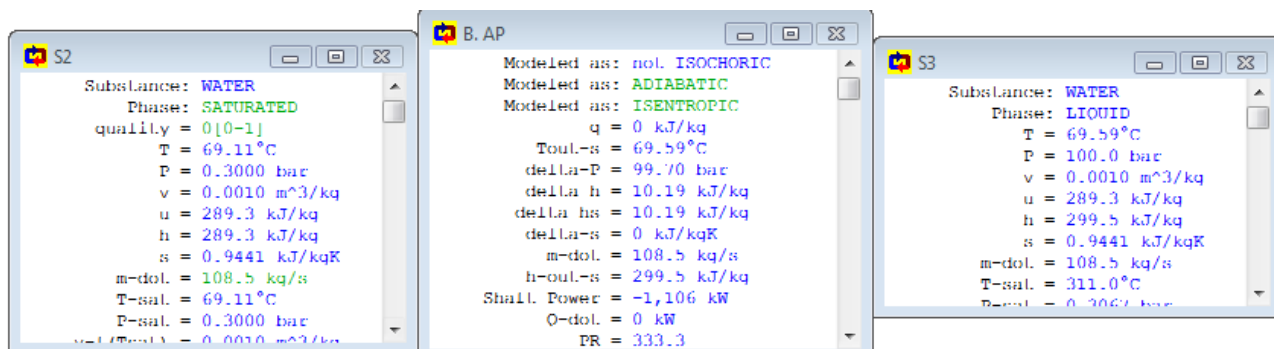


Fig 26. Resultados para la bomba de AP (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada, procedente del desgasificador y con el gasto másico total menos la derivación de parte del agua al circuito de BP, así como a la salida.

- Intercambiador de alta presión

Calienta el agua de 69'59°C (S3) a 350°C (S4).

Gasto másico= 108'5 Kg/s.

Grupo intercambiador isobárico.

Figura 27.

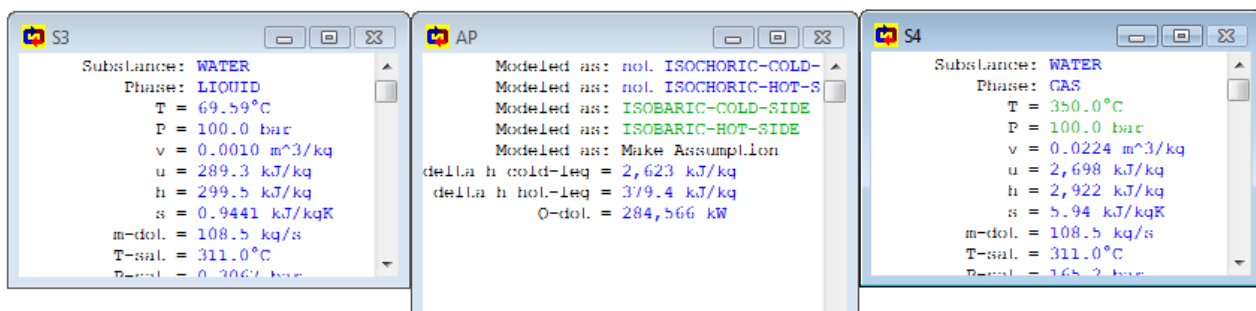


Fig 27. Aumento de la temperatura de 69'59°C procedente de la salida de la bomba de AP a 350°C para la primera expansión de la turbina a 100 bares.



- Primera expansión Turbina de Vapor

Expansión de 100 (S4) a 5'5 bar (S5 y presión de inyección de vapor del circuito de BP) (S8))

La temperatura de vapor a la salida es 155'5°C.

Gasto másico= 108'5 Kg/s. Potencia obtenida= 51985 KW

Adiabática y expansión no isentrópica ni isoterma. Rendimiento 90%.

Figura 28.

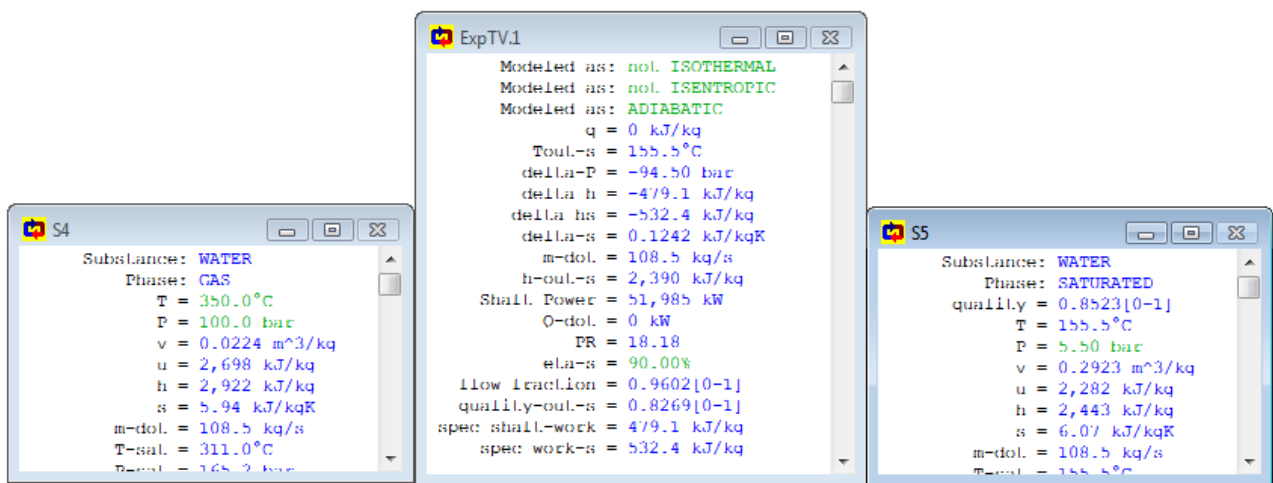


Fig 28. Disminución de la temperatura de 350 a 155'5°C

- Bomba de Baja presión

Bombee de 0'3 (S6) a 5'5 bares (S7).

El agua es saturada a la entrada de la bomba. Calidad 0.

Gasto másico= 4'5 Kg/s. Potencia consumida= -2'54 KW

Bomba adiabática e isentrópica.

Figura 29.

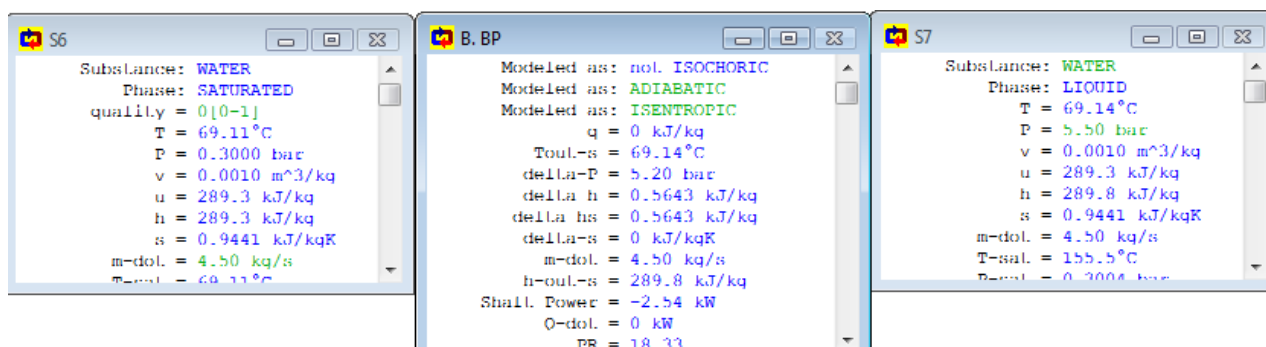


Fig 29. Resultados para la bomba de BP (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada y a la salida.

- Intercambiador de baja presión

Calienta el agua de 69'14°C (S7) a 200°C (S8).

Gasto másico= 4'5 Kg/s.

Grupo intercambiador isobárico.

Figura 30.

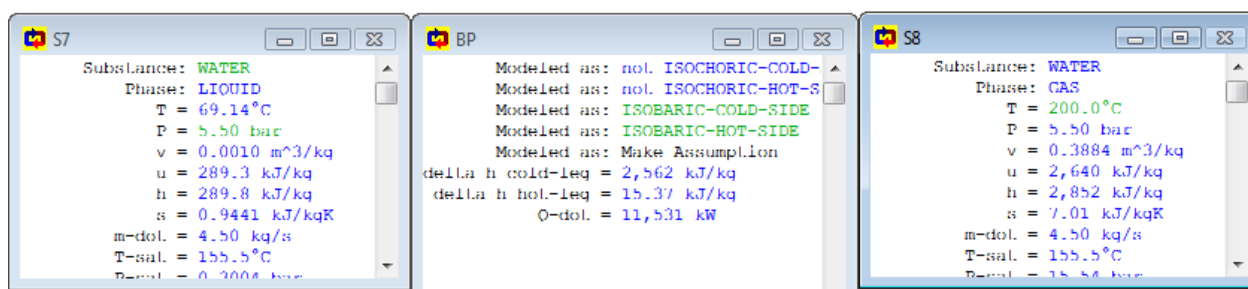


Fig 30. Aumento de la temperatura de 69'14°C procedente de la salida de la bomba de BP a 200°C para inyectar el vapor con el resultante tras la primera expansión de la turbina.

#### Inyección de vapor de baja presión y mezcla (MXR1)

La corriente de vapor de baja presión (S8) se mezcla con la procedente de la primera expansión de la turbina (S5) en el mezclador número 1 (MXR1). Éste se ha simulado como isobárico.

Las condiciones a la salida de mezclar ambas corrientes se ven en S9, que serán las de la entrada en la turbina de vapor antes de la segunda expansión. Se suman los gastos másicos del circuito de alta y baja presión y el gasto másico total de vapor es de 113 Kg/s.

- Segunda expansión de la Turbina de Vapor

Expansión de 5'5 (S9) a 0'3 bar (S10 y presión del desgasificador).

La temperatura de vapor a la salida es 69'11°C.

Gasto másico= 113 Kg/s. Potencia obtenida= 41065 KW

Adiabática y expansión no isentrópica ni isoterma. Rendimiento 90%.

Figura 31.

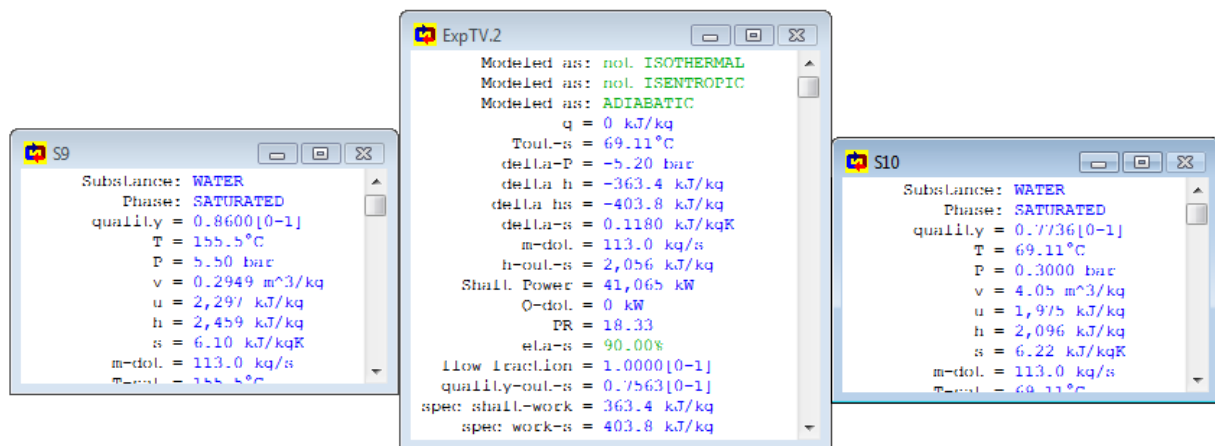


Fig 31. Disminución de la temperatura de 155'5 a 69'11°C

### Splitter número 2 (SPL2)

Reparte el caudal de vapor procedente de la segunda expansión de la turbina, a 0'3 bares (S10), que llegará a la última expansión (S11) y a la entrada del desgasificador (S15). La presión del desgasificador a la salida siguen siendo 0,3 bares ya que se ha modelado como isobárico. 13 Kg/s se derivan al desgasificador y los 100 restantes a la última etapa de expansión de la turbina. En la figura 32 se observa el reparto de los gastos másicos.

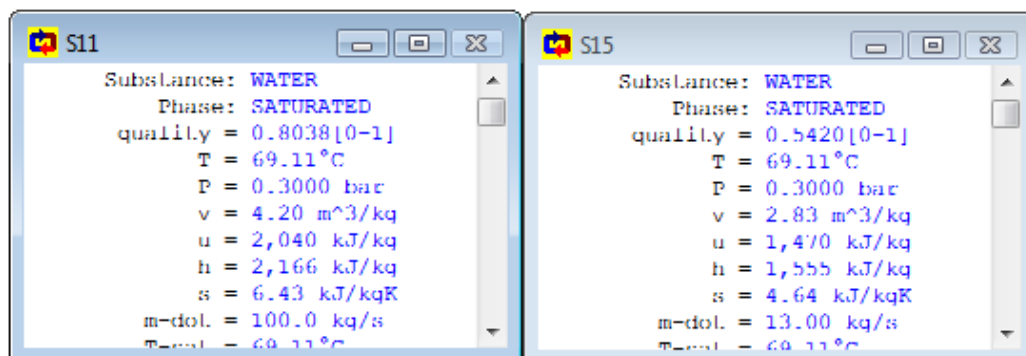


Fig 32. Condiciones de las corrientes a la salida del Splitter 2 (gastos másicos y título de vapor).

- Tercera expansión de la Turbina de Vapor

Expansión de 0'3 (S11) a 0'042 bares (S12 y presión de condensación).

Temperatura a la salida 29'79°C.

Gasto másico= 100 Kg/s. Potencia obtenida= 20298KW

Adiabática y expansión no isentrópica ni isoterma. Rendimiento 90%.

Figura 33.

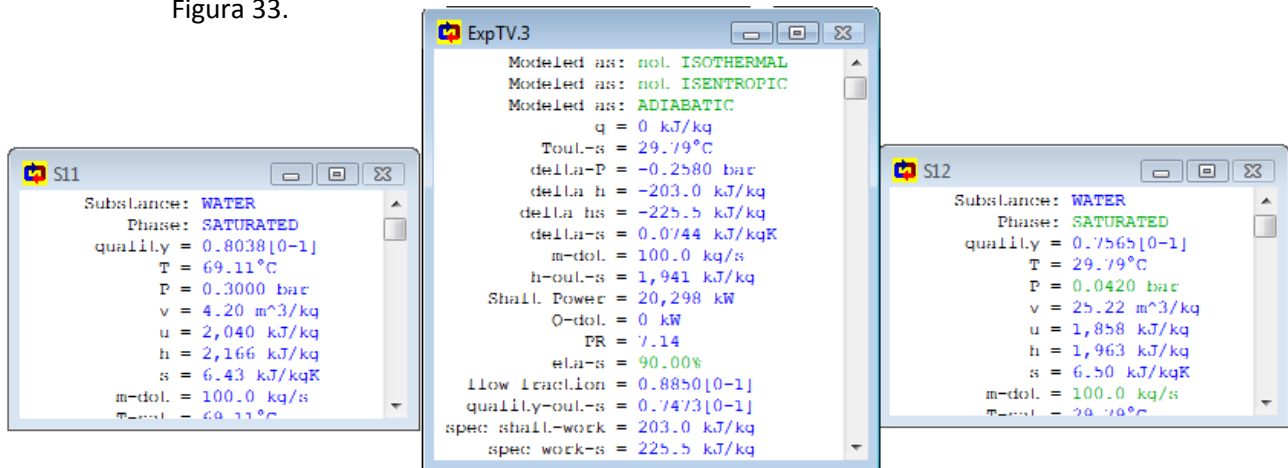


Fig 33. Disminución de la temperatura de 69'11 a 29'79°C (temperatura de condensación).

- Bomba de condensado

Bombee de 0'042 (S12) a 0'3 bares (presión del desgasificador, S14).

El agua es saturada a la entrada de la bomba. Calidad 0.

Gasto másico= 100 Kg/s. Potencia consumida= -2'76KW

Adiabática e isentrópica.

Figura 34.

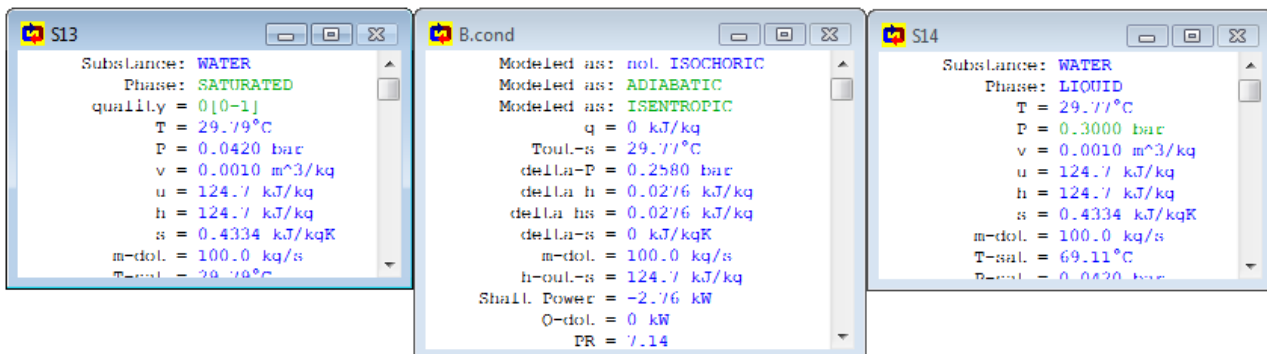
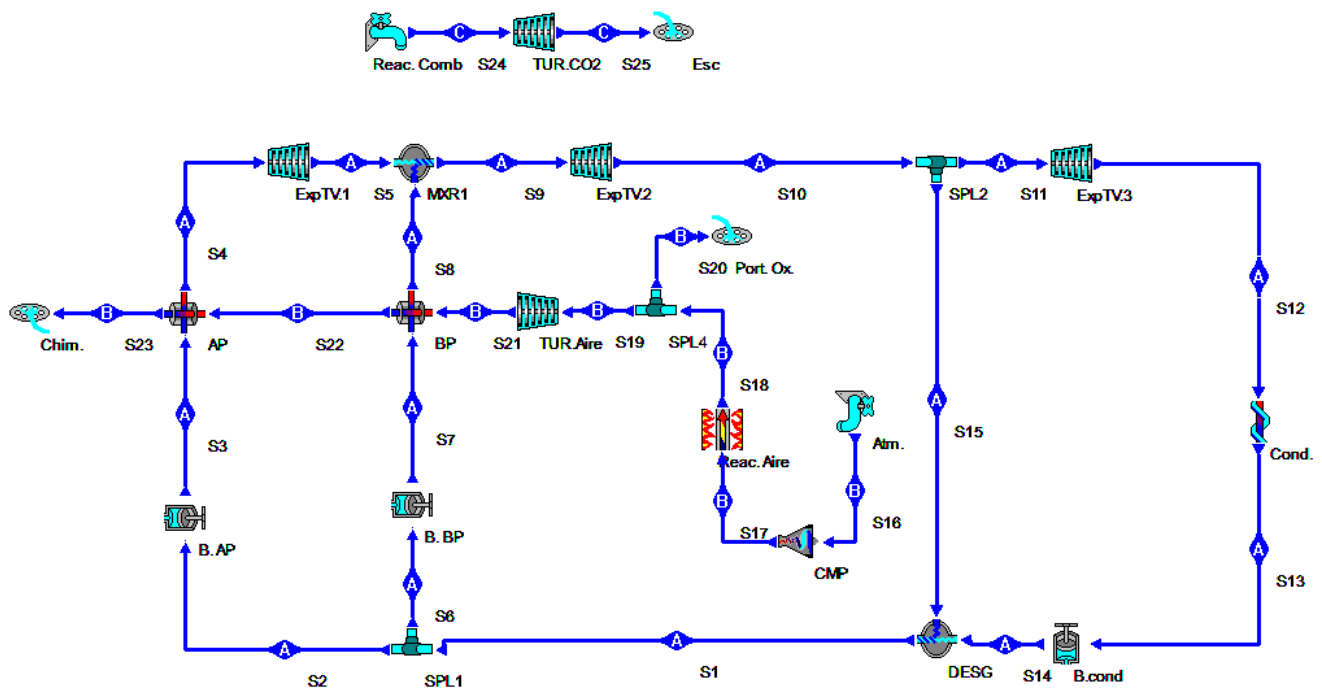


Fig 34. Resultados para la bomba de condensado (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada tras la última expansión y a la salida.

#### 4.4.7 Resultados para el ciclo Brayton



- Compresor

Comprime el aire desde presión atmosférica (1'01 bar, S16) hasta 20 bares (S17).

La temperatura a la salida es de 445'6°C.

Gasto másico= 756'67 Kg/s. Potencia consumida= 326923 KW

Adiabático y compresión no isentrópica ni isoterma. Rendimiento 90%.

Figura 35.

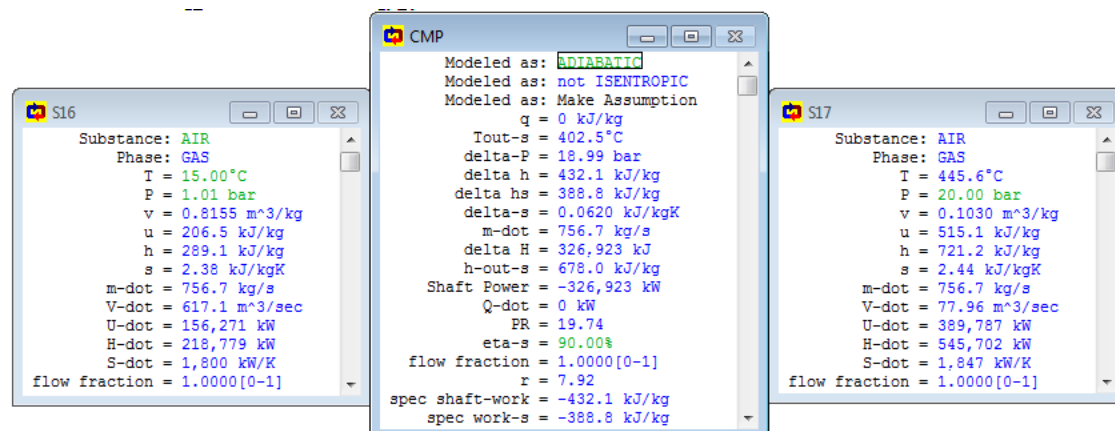


Fig 35. Resultados para el compresor (evolución de las temperaturas, presiones) a la entrada en condiciones atmosféricas y compresión a la salida para los reactores presurizados.

- Reactor de aire

Aumenta la temperatura de 445'6°C (S17) hasta los 950°C (S18) que fue la temperatura de oxidación escogida de acuerdo con los estudios con portadores de cobre.

Parte del gasto másico de aire a la entrada, parte se empleará en oxidar el portador de acuerdo con la relación Portador/Aire=0'042. Con un gasto másico a la entrada de 756'67 Kg/s (S17 y S18), el gasto del portador será 6'67 Kg/s (S20). El gasto restante se expandirá en la turbina de aire siendo de 750 Kg/s (S19). Para dividir estos gastos másicos se colocó un splitter (SPL4). Calor generado= 382979 KW

El reactor de aire se ha supuesto isóbaro.

La figura 36 muestra las fracciones del gasto másico y las temperaturas a la salida del reactor de aire.

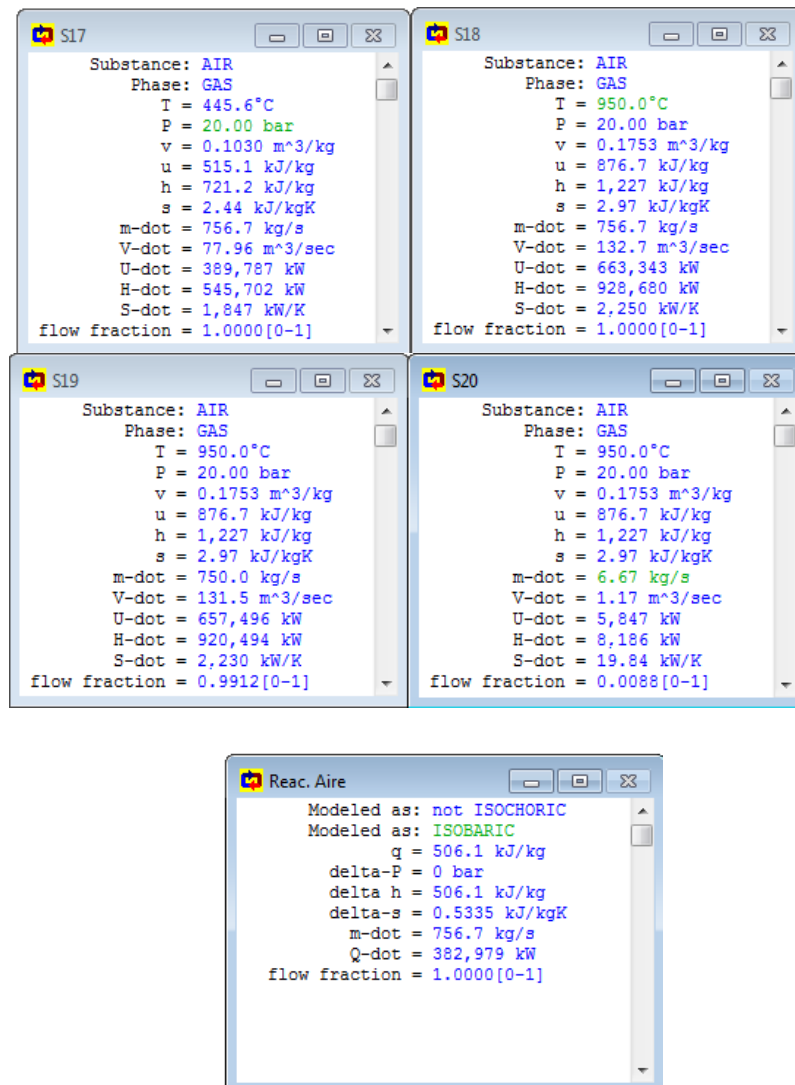


Fig 36. Incremento de las temperaturas y gastos másicos a la entrada del reactor (S17) a la salida tras la captación del oxígeno por el portador (S19) y del portador (S20).

- Turbina de aire

Expansión de 20 (S19 del reactor de aire presurizado) a 2'82 bares (S21) que es la presión necesaria para alcanzar los 478'5°C a la salida que permiten trabajar al ciclo de vapor con las temperaturas y gastos másicos establecidos, tras el cálculo del balance de energía.

Gasto másico= 756'67 Kg/s.(0'79+0'21(1-0'042))= 756 Kg/s.(0'99118)= 750Kg/s  
Potencia obtenida= 354867KW

Adiabática y expansión no isentrópica ni isoterma. Rendimiento 90%.

Figura 37.

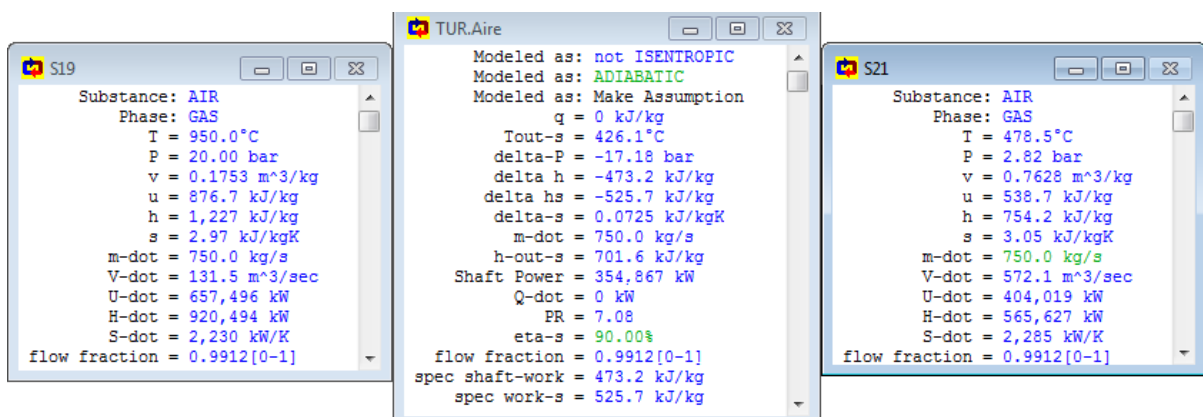


Fig 37. Disminución de la temperatura de 950 a 478'5°C (temperatura a la entrada para el intercambiador de baja presión).

- Intercambiador de baja presión

### Rankine

Calienta el agua de 69'14°C (S7) a 200°C (S8).

Gasto másico= 4'5 Kg/s.

Figura 38.

## Brayton

Enfría el aire de 478'5°C (S21) a 463'1°C (S22)

Gasto másico= 750Kg/s

Grupo intercambiador isobárico.

Figura 39.

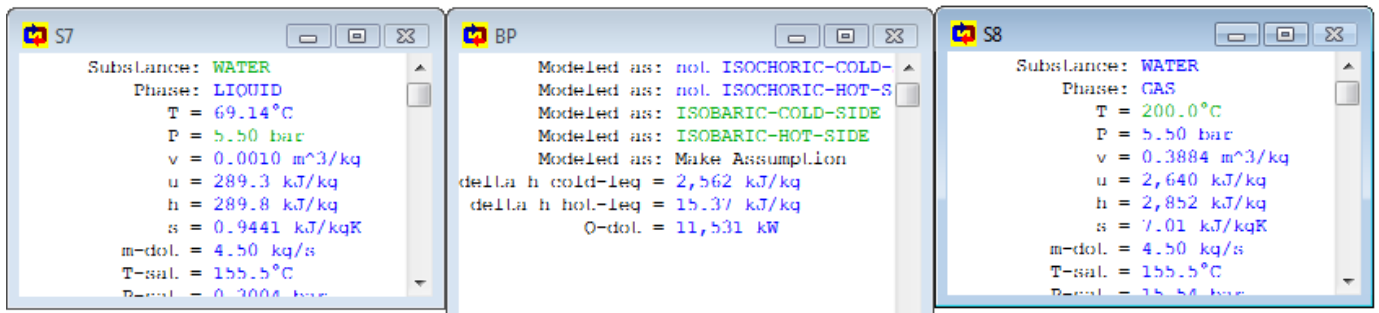


Fig 38. Incremento de las temperatura de 69'14(líquido) a 200°C (vapor).

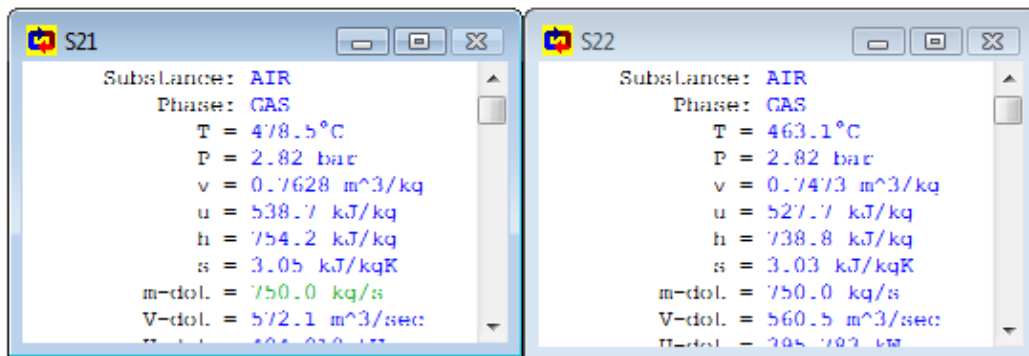


Fig 39. Disminución de las temperatura de 478'5 a 463'1°C.



- Intercambiador de alta presión

### Rankine

Calienta el agua de 69'59°C (S3) a 350°C (S4).

Gasto másico= 4'5 Kg/s.

Figura 40.

### Brayton

Enfría el aire de 463'1°C (S22) a 85°C (S23)

Gasto másico= 750Kg/s

Grupo intercambiador isobárico.

Figura 41.

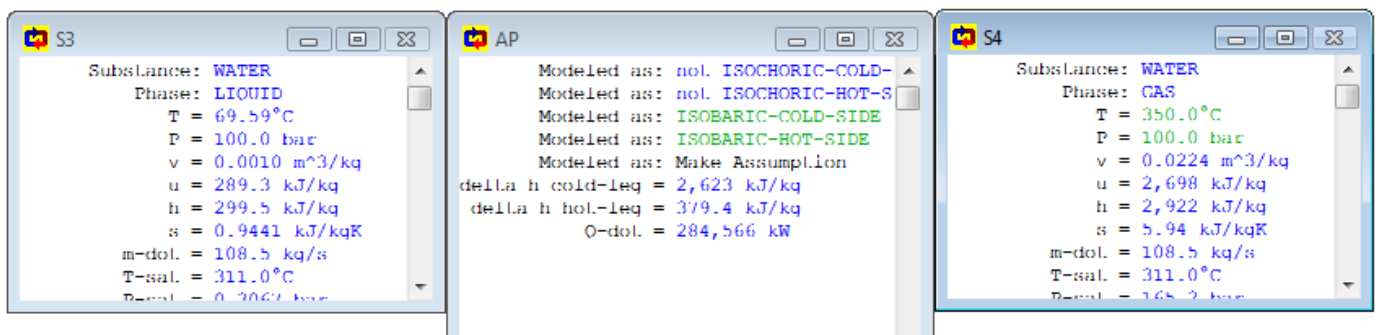


Fig 40. Incremento de las temperatura de 69'59(líquido) a 350°C (vapor).

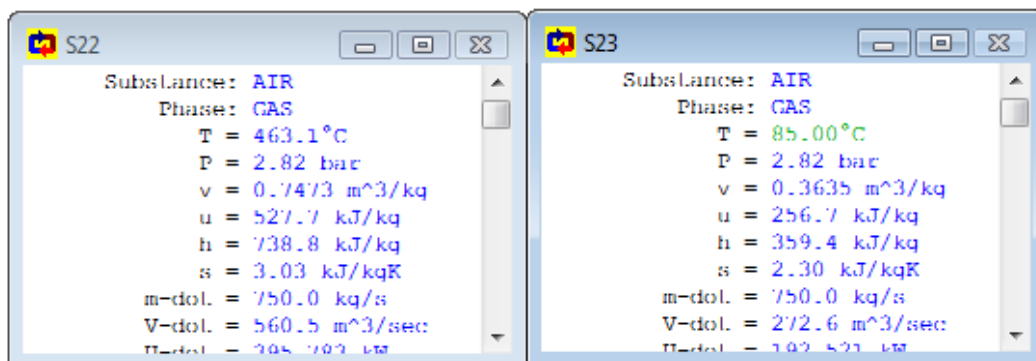


Fig 41. Disminución de la temperatura de 463'1 a 85°C

- Turbina de  $CO_2$

El reactor de combustible tiene una temperatura a su salida de 900°C (S24) que fue la temperatura de reducción para un sistema CLC con partículas de cobre.

El reactor de combustible se ha supuesto isóbaro y presurizado a 20 bares.

Expansión de 20 (S24) a 3 bares (S25). Se ha estimado esta presión para obtener un valor similar a la expansión de la turbina de aire.

Gasto másico= 4'76 Kg/s= (6'67Kg/s)/1'4. Potencia obtenida= 1629 KW. Este valor como ya se supuso es pequeño comparado con el resto de turbinas. Quizás con portadores de oxígeno que trabajen con un mayor ratio portador/combustible esta potencia se vea aumentada y resulte más interesante su utilización. Partículas con una capacidad portadora también aumentarían este gasto.

Adiabática e isentrópica.

Figura 42.

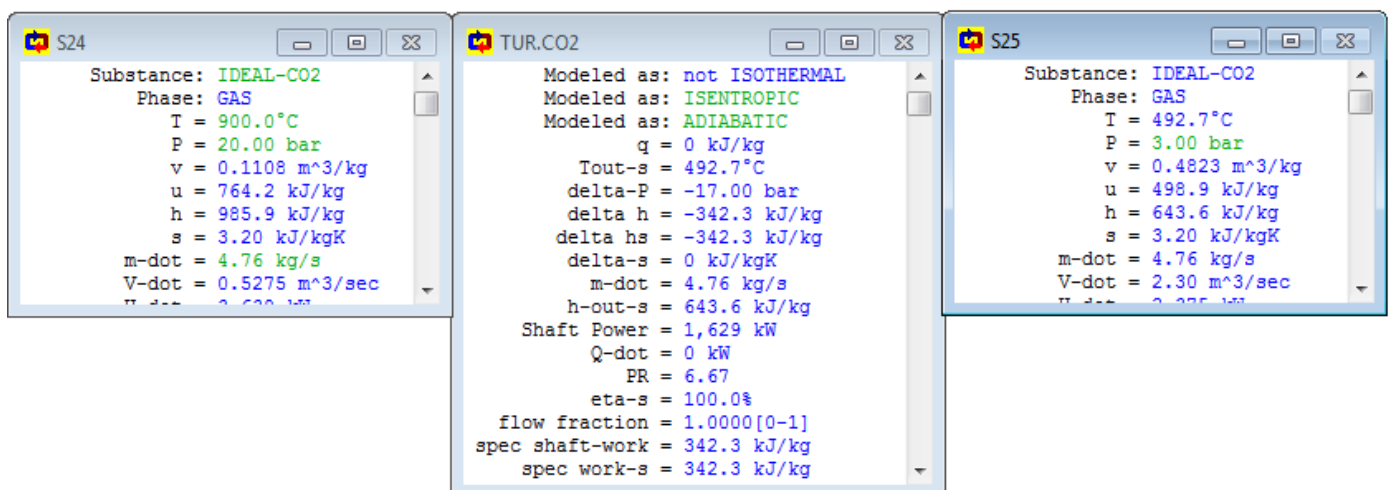


Fig 42. Disminución de la temperatura de 900 a 492'7°C

#### 4.4.8 Resultados de la planta

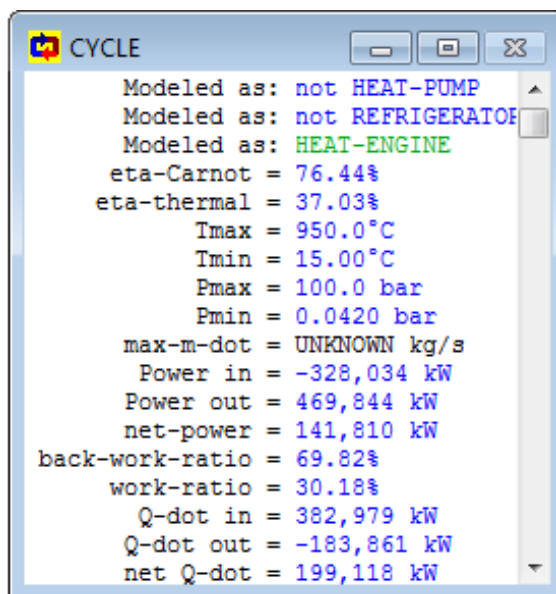


Fig 43. Resultados de la planta modelada como motor térmico.

La eficiencia de la planta se calculará como el cociente de la potencia neta entre el calor aportado al ciclo procedente de la reacción de oxidación. La potencia neta es la resultante de la potencia generada por las turbinas menos la potencia consumida por los compresores y las bombas.

##### Rankine:

Bomba AP= -1.106 KW

Turbina 1ª expansión= 51.985 KW

Bomba BP= -2'54 KW

Turbina 2ª expansión= 41.065 KW

Bomba condensado= - 2'76 KW

Turbina 3ª expansión= 20.298 KW

$$Potencia\ neta = (51985 + 41065 + 20298 - 1106 - 2'54 - 2'76)KW = 112236'7KW$$

##### Brayton:

Compresor= -326.923 KW

Turbina de aire= 354.867 KW

Calor de reactor de aire= 382.979 KW

Turbina de CO<sub>2</sub>= 1.629 KW

$$Potencia\ neta = (354487 + 1629 - 326923)KW = 29573\ KW$$

$$Potencia\ neta_{TOTAL} = (112236'7 + 29573)KW = 141809'7\ KW$$

$$Eficiencia\ neta = \eta_{net} = \frac{Potencia\ neta_{TOTAL}}{Q\ reactor} = \frac{141809'7\ MW}{382979\ MW} = 37'028\%$$

- La eficiencia neta es 37'03%.
- La potencia neta de la planta es de 141'810 MW.
- Presión máxima 100 bares alcanzada a la salida de la bomba de alta presión.
- Presión mínima 0'042 bares en el condensador.
- Máxima temperatura 950°C a la salida del reactor de aire.
- Mínima temperatura 15°C del aire atmosférico a la entrada del compresor.

Como puede observarse la eficiencia no es elevada. Cabe recordar que las eficiencias de trabajos vistos obtienen eficiencias para este mismo caso del 52% (10). Sin embargo destacar que estos casos empleaban como portador de oxígeno óxido de níquel, altamente contaminante y perjudicial para la salud llegando a provocar cáncer. No es así en el caso del cobre. Por otro lado, no se han encontrado resultados de eficiencia para plantas que operen con cobre por lo que no se pueden comparar resultados con plantas que lo hayan usado.

Se aprecia también que la potencia entregada por el ciclo CLC es 3'8 veces menor que la entregada por el ciclo Rankine, aunque también debido al gran trabajo realizado por el compresor. Ya se comentó anteriormente que las temperaturas a las que opera el cobre (950°C para el reactor de aire) son bajas para las temperaturas necesarias para el ciclo de vapor y comparativamente inferiores que en el caso del níquel, que alcanzan 1200°C para el reactor de aire. Esto se traduce en una menor potencia tanto para el ciclo Rankine como Brayton (ya que es necesario bajar la temperatura del ciclo de vapor y un menor trabajo para la turbina de aire). Recordar que no se ha incluido la compresión del  $CO_2$  al no disponer de mucha información sobre ello. También hay que tener en cuenta que esto es una simulación muy simplificada de la realidad (muchos componentes no se han incluido o se han simplificado) por lo que los resultados son sólo orientativos.

## **5. Cálculo de los costes de combustible y portador de oxígeno.**

Sobre los costes de una planta de ciclo combinado convencional, se va a calcular los costes del portador de oxígeno así como de combustible, al operar éste de diferente manera que un una planta corriente de gas-vapor.

En primer lugar hay que dimensionar los reactores y calcular la cantidad de pedido. El dimensionado de los reactores no se va a abordar en este trabajo. En el caso de reactores fijos, sería necesario disponer de un tercer reactor para cuando uno de los dos que estén operando se sature y pueda continuar operando la central hasta que vuelva a estar operativo. El procedimiento sería el siguiente:

- Sería necesario obtener la densidad de bulk para las partículas de cobre soportadas con alúmina para este caso.

- Al tener el gasto másico del portador de oxígeno (6'67 kg/s) se multiplicaría por el tiempo que operarían los reactores entre cada período de funcionamiento alterno. Se obtendría un peso. Multiplicando éste por el precio del portador se sabría el coste de cada pedido tras agotar su tiempo de vida.

- Al disponer de la densidad de bulk, se multiplicaría ésta por el peso obtenido para el periodo en el que operarían los reactores antes de alternarse, y se obtendría el volumen del reactor de aire.

Este estudio sin embargo va a tratar de calcular de manera aproximada y simplificada el precio anual tanto en portador de oxígeno como de combustible. No se tendrá en cuenta el tiempo los tiempos para alternar y cambiar los reactores.

### **5.1 Coste anual del portador**

- Número de horas en un año:  $365 \text{ días} \cdot 24 \text{ h} = 8760 \text{ h}$

- Número de horas de vida del portador:  $1100 \text{ h}$

(Tabla 4. Temperatura de oxidación= 950°C, Temperatura de reducción=900°C. Recordar que las temperaturas de la tabla no coinciden con las de la bibliografía para esos mismos ensayos) (9).

$$\text{Número de compras del portador} = \frac{8760 \text{ h/año}}{1100 \text{ h/vida}} = 7'96 = 8 \text{ veces}$$

- Se supondrá que el reactor de aire está dimensionado para operar 12 horas entre cada período alterno.

- El portador de oxígeno tiene un 20% de peso en cobre (Figura 10) y el 80% restante es alúmina.
- El precio del kilo de cobre en 2011 era de 5 dólares el kilo.
- El precio del kilo de alúmina varía entre 1 y 1'5 dólares el kilo.
- El dolar tiene un valor en este momento de 0,8799 euros.

El precio de la cantidad necesaria para operar en el reactor de aire durante 12 horas y con un gasto másico del portador de 6'67 kg/s sería la siguiente:

$$6.67 \frac{kg}{s} \cdot 12h \cdot 3600 \frac{s}{h} = 288.144 kg$$

Con los porcentajes en peso de cada material se calcula el coste de cada pedido.

$$288144 kg \cdot \left( 5 \frac{\$}{kg} \cdot 0'2 + 1'5 \frac{\$}{kg} \cdot 0'8 \right) = 633.916'8 \$$$

Multiplicando el coste anterior por los 8 cambios necesarios al año y calculando los dólares a euros se obtiene finalmente el precio anual para el portador.

$$633.916'8 \$ \cdot 8 \frac{cambios}{año} = 5.071.334'4 \frac{\$}{año} \cdot 0'88 \frac{€}{\$} = 4.462.774'72 \frac{€}{año}$$

$$\text{Precio anual del portador} = 4.462.774'72 \frac{€}{año}$$

## **5.2 Coste anual del metano**

- El metano tenía en el año 2001 un precio de 7\$ para 1000 pies cúbicos.
- Un pie es igual a 0'3048 metros.
- La densidad del metano es de 0'68  $\frac{kg}{m^3}$  a 1'013 bares y 15°C. El combustible se supondrá no presurizado.
- El gasto másico de metano es de 4'76 kg/s.

El peso en 1000 metros cúbicos es:

$$(0'3048m)^3 \cdot 1000 \cdot 0'68 \frac{kg}{m^3} = 19'25 \text{ kg}$$

Conociendo que el precio de 1000 metros cúbicos es de 7 dólares, el precio por kilo será:

$$\frac{7\$}{19'25 \text{ kg}} = 0'363 \frac{\$}{kg}$$

El coste anual se obtendrá de multiplicar el precio por kilo de metano durante 24 horas 365 días al año, ya que se consume en el momento y es necesario un abastecimiento continuo. El gasto másico será necesario pasarlo a horas.

$$4'76 \frac{kg}{s} \cdot 24h \cdot 3600 \frac{s}{h} \cdot 365 \text{ días} \cdot 0'363 \frac{\$}{kg} = 54.270483'16 \frac{\$}{año}$$

Finalmente se obtendrá el precio en euros.

$$54.270483'16 \frac{\$}{año} \cdot 0'88 \frac{€}{\$} = 48.022.025'18 \frac{€}{año}$$

$$\textbf{Precio anual combustible} = 48.022.025'18 \frac{€}{año}$$

## 7. Conclusión

Se ha observado que la potencia obtenida (141 MW) en la central es viable para su uso como una central que opere comercialmente. A partir de aquí, los futuros trabajos podrán escalar plantas que entreguen potencias mayores, empleando una tecnología que no emite gases de efecto invernadero y con un portador económico y sin riesgo para el medio ambiente. Ha habido que llevar a cabo simplificaciones de cara a poder realizar la simulación con el software “Cyclepad”, como por ejemplo el tratamiento del  $CO_2$ , contribuyendo en parte a que la eficiencia térmica sea baja. Aun así, se ha obtenido una eficiencia superior a una tecnología como la oxidación, que posee una eficiencia térmica en torno al 33%.

En cualquier caso, para este trabajo no se han encontrado eficiencias empleando cobre como partículas portadoras, por lo que los resultados obtenidos no se pueden comparar. Únicamente con centrales con partículas de níquel (más eficiente pero también más contaminante). Dentro de que el CLC sea una tecnología que reduzca las emisiones contaminantes y sea una solución para no agravar el calentamiento global, el uso de un portador que cumpla la premisa de no contaminar ni afectar a la salud fue un aspecto también importante, no únicamente la operación de la central en sí.

Por otro lado, este trabajo puede continuarse empleando las otras dos configuraciones propuestas: una de ellas con recalentamiento y turbina de  $CO_2$  y otra sin turbina de  $CO_2$ , pero sin necesitar la compresión del dióxido de carbono para su posterior almacenamiento. También existen más configuraciones que estas pero no se han mostrado en el proyecto. Por ejemplo, existe una disposición con dos recalentamientos intermedios pero que trae consigo una elevada complejidad de la planta. Tampoco se ha simulado el hecho de comprimir el dióxido de carbono en nuestro caso (siendo esto necesario al disponer de turbina de  $CO_2$ ) por lo que los futuros trabajos podrían tener este hecho en cuenta y comparar cómo afecta a la planta y los resultados de potencia y rendimiento.

Como se ha visto en esta aproximación, se pueden adaptar o construir centrales que utilicen CLC (una vez se hayan superado los problemas de desarrollo) y se establezca la mejor forma de almacenar el dióxido de carbono de entre todas las posibilidades que existen para ello.



## 8. Bibliografía

- (1) [http://www.erf.cat/php/arxius/informe\\_grup\\_experts\\_energia\\_CAST.pdf](http://www.erf.cat/php/arxius/informe_grup_experts_energia_CAST.pdf)
- (2) [http://cefir.org.uy/atlas/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1:la-matriz-energetica-mundial&catid=1:fichas1-7&Itemid=2](http://cefir.org.uy/atlas/index.php?option=com_content&view=article&id=1:la-matriz-energetica-mundial&catid=1:fichas1-7&Itemid=2)
- (3) <http://www.publicacionescajamar.es/pdf/publicaciones-periodicas/mediterraneo-economico/12/12-199.pdf>
- (4) <http://www.uimp.es/blogs/la-linea/actividades/cronicas-ue/%E2%80%9Cpolitica-energetica-actual-en-la-union-europea/>
- (5) [http://ec.europa.eu/europe2020/pdf/energy2\\_es.pdf](http://ec.europa.eu/europe2020/pdf/energy2_es.pdf)
- (6) <http://www.minetur.gob.es/energia/es-ES/SecretariaDeEstado/Paginas/Objetivos.aspx>
- (7) Comparison on process efficiency for CLC of syngas operated in packed bed and fluidized bed reactors.  
(H.P. Hamers, M.C. Romano, V. Spallina, P. Chiesa, F. Gallucci, M. van Sint Annaland)
- (8) A novel reactor configuration for packed bed chemical-looping combustion of syngas  
(H.P. Hamers, F. Gallucci, P.D. Cobden, E. Kimball, M. van Sint Annaland)
- (9) Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies  
(Juan Adanez\*, Alberto Abad, Francisco Garcia-Labiano, Pilar Gayan, Luis F. de Diego)
- (10) Multi-stage chemical looping combustion (CLC) for combined cycles with CO<sub>2</sub> capture  
(Rehan Naqvi \*, Olav Bolland)
- (11) Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO<sub>2</sub> separations—a review  
(Mohammad M. Hossain, Hugo I. de Lasa)
- (12) “Centrales térmicas de ciclo combinado. Teoría y proyecto.”  
(Santiago Sabugal García y Florentino Gómez Moñux.)
- (13) Thermodynamic cycles: computer-aided design and optimization (Wu, Chih)
- (14) Integración de la tecnología Fresnel en centrales térmicas de ciclo combinado.  
(Pablo Ángel Mohedano)
- (15) <http://es.slideshare.net/mtroavidmaciasferrer/alumina>
- (16) “Air liquide”  
<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?languageid=9&GasID=41&CountryID=19>
- (17) “La locura del metano”  
<http://www.crisisenergetica.org/staticpages/index.php?page=20031120182858824>

## **Anexo**

### **1. Estudios sobre eficiencia y rendimiento del CLC**

Como ya se ha dicho anteriormente, Richter y Knoche (1983) propusieron a principios de los años ochenta un proceso de CLC para aumentar la eficiencia de las plantas térmicas que utilizaban combustibles fósiles minimizando las pérdidas de energía. Sin embargo, Ishida et al. (1987) fueron los primeros autores en plantear el CLC para la producción de energía con su consecuente separación de  $CO_2$ . Se determinó que se podría conseguir una eficiencia eléctrica del 50-60% con una emisión de  $CO_2$  de 0,33 kg / kWh de electricidad producida, mucho menor que en una planta de combustibles fósiles convencional.

Anheden y Svedberg (1998) llevaron a cabo un análisis energético detallado para dos sistemas de turbina de gas en CLC diferentes. En el primer sistema, se empleó metano como combustible y NiO como portador de oxígeno. En el segundo sistema; el combustible utilizado fue carbón gasificado ( $CO$  y  $H_2$ ) y  $Fe_2O_3$  como portador de oxígeno. La eficiencia de potencia en ambos casos fue 48%, similar a una planta convencional.

Brandvoll y Bolland (2004) presentan una planta basada en el CLC usando NiO / zirconia estabilizada con itria (YSZ) como portador de oxígeno. El modelo de proceso se ha desarrollado utilizando balances de masa y energía, el empleo de turbinas, compresores, bombas, reactores, intercambiadores de calor y condensadores. Los resultados de este análisis muestran que aproximadamente un 56% de eficiencia general con la configuración anteriormente mencionada. En condiciones similares, la generación de energía convencional ofrece una eficacia ligeramente menor del 55%.

Naqvi et al. (2004) consideró un análisis del ciclo termodinámico estacionario en una planta de energía mediante CLC. Con esta configuración, el sistema basado en el CLC ofrece una eficiencia del 49,7% con cero emisiones de  $CO_2$ . Un ciclo de vapor convencional operado bajo condiciones similares con captura de  $CO_2$  mediante disolvente produjo la eficiencia del 40,1%.

Consonni et al. (2006) estudiaron la generación de energía combinada-CLC ciclos utilizando dos alternativas. En la configuración 1, el gas natural se alimenta al sistema CLC y la temperatura máxima calculada fue de 1.050 °C, que es inferior a la temperatura máxima permitida en turbinas de gas arrojando un 48% de eficiencia global.

Para mejorar esta configuración, Consonni et al. (2006) incorporan una cámara de combustión suplementaria entre la salida del reactor de oxidación y la expansión en la turbina de gas. La cámara de combustión suplementaria aumentó la eficiencia de la planta aproximadamente a un 52%. Sin embargo esto tiene un inconveniente y es la emisión de gases de cámara de combustión adicional.

Recientemente, Naqvi et al. (2007) realizaron un análisis de carga parcial de un proceso de generación de energía basado en CLC, que es una práctica común en la generación de energía para cumplir con las demandas de fluctuación de potencia. Este análisis muestra una eficiencia neta de aproximadamente 52,2% a plena carga, incluyendo la compresión de CO<sub>2</sub> hasta 200 bares. La eficiencia neta se reduce a 49,8% cuando la carga del 60%, siendo mayor comparado con la generación de energía habitual.

## **2. Depósitos de carbono**

El carbono depositado sobre el portador de oxígeno en el reactor de combustible puede encontrarse en estas partículas en el reactor de aire y ser quemado por el aire presente en él. Este fenómeno reduce la eficiencia de cara a la captura de  $CO_2$  y por tanto debe ser evitado, así como disminuir el efecto del catalizador. Los depósitos de carbono dependen de: el óxido de metal, el material inerte y el ratio combustible/ $H_2O$ . Las principales formas para la formación de carbono son la descomposición de los hidrocarburos, como por ejemplo el  $CH_4$ , o una desproporción de  $CO$  a  $C$  y  $CO_2$ . La formación de carbono depende en gran medida de la disponibilidad de oxígeno. Por ello, en general, la deposición de carbono aparece de manera más evidente al final la reacción de reducción, cuando más del 80% del oxígeno disponible se consume.

La formación de carbono se ha observado en los reactores lecho fijo o fluidizado para partículas con base de Ni porque ambas reacciones pueden ser catalizadas por níquel metálico. Se han obtenido resultados similares a los mencionados con los materiales de níquel para los portadores basados en Cu en las conversiones de óxido de metal superiores al 75%. Por el contrario, para partículas de hierro, ninguna o muy pequeñas cantidades de carbono se han producido, incluso cuando la conversión de combustible era muy baja. Las condiciones para la formación de depósitos depende de la cantidad de oxígeno que reacciona con el combustible gaseoso junto con el portador de oxígeno elegido o por  $H_2O$  y  $CO_2$ .

### **3. El ciclo combinado gas-vapor**

#### **3.1 Historia del ciclo combinado**

La idea de combinar un ciclo que opera a alta temperatura con otro de temperaturas de trabajo más bajas fue introducida por Emmet, a principios de siglo XX (1925), desarrollando la idea de obtener trabajo con la combinación de dos ciclos Rankine: uno con fluido motor mercurio y otro con agua. Sin embargo, el completo desarrollo de las turbinas de gas como elemento productor de potencia y el acoplamiento de éstas a un ciclo de Rankine agua-vapor lo que ha dado lugar a los actuales ciclos combinados de potencia.

#### **3.2 Características del ciclo combinado**

El ciclo combinado se caracteriza por un alto rendimiento energético y elevada cantidad de potencia. El diseño de la caldera recuperadora de calor y de la turbina de vapor puede ser optimizado con objeto de obtener la mayor cantidad posible de energía del ciclo Brayton, como se verá más adelante.

#### **4. Ciclos combinados con un nivel de presión.**

Éste resulta ser el ciclo combinado con la configuración más sencilla.

Debido a que las turbinas de gas poseen temperaturas y potencias estandarizadas, con el fin de optimizar el ciclo sólo pueden modificarse: presión, temperatura y caudal de vapor producido en la caldera de recuperación de calor. A continuación se explicarán los parámetros que ayudan a que el ciclo tenga mayor eficiencia.

##### **Presión de vapor**

Con el fin de optimizar la potencia y el rendimiento de la turbina de vapor, se parte de la temperatura máxima posible para el vapor (que es la temperatura de los gases de escape de la turbina de gas menos 25°C) y de la presión que da la mayor cantidad de trabajo en la turbina. Hay que tener en cuenta la limitación de la presión en el condensador es de aproximadamente 0,04 bar y el contenido máximo admisible de humedad en el último paso de la turbina de vapor por erosión de álabes  $\leq 16-18\%$ . La potencia de la turbina depende de: flujo másico de vapor producido y salto total entálpico disponible en la turbina de vapor.

La presión de vapor adecuada será la que de un mayor flujo másico y salto entálpico compatible con los aspectos económicos del resto de la central.

$$P(KW) = m \left( \frac{kg}{s} \right) \Delta h \left( \frac{Kj}{kg} \right)$$

Partiendo en el diagrama de Mollier de la presión en el condensador y la máxima humedad admisible, con la línea isentrópica hasta la temperatura que se desea obtener ( $\leq T^a$  escape - 25°C) el resultado sería la presión de vapor ideal. En el diseño es algo superior, ya que el salto real no es isentrópico.

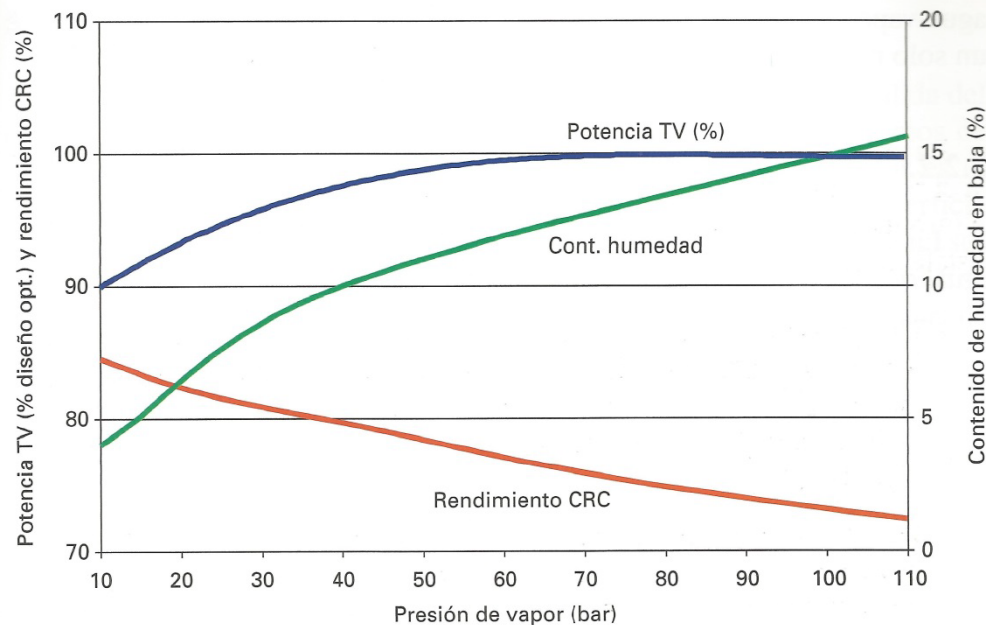


Fig 44. Ciclo combinado gas-vapor con un nivel de presión.  
Relación entre la carga de la turbina de vapor, el rendimiento de la caldera y la variación del contenido en humedad del vapor en la última rueda para diferentes presiones.

Como se observa en la figura 44, en torno a 100 bares se obtiene la mayor potencia para la turbina de vapor compatible con la presión de trabajo en el condensador al máximo de humedad.

#### Temperatura de vapor

La temperatura máxima del vapor es aquella que sea menor o igual que la de los gases de escape en la turbina de gas menos 25°C considerando que el salto entálpico en la turbina de vapor mejora con la temperatura, como ya se vio anteriormente. Sin embargo, esta temperatura debe poseer un equilibrio entre la mejora del salto entálpico, la disminución del caudal de vapor que se produce al aumentar la temperatura de vapor y el coste de los materiales a utilizar en el sobrecalentador y tuberías de vapor a la turbina.

Como puede verse en la Figura 45, la potencia de la turbina de vapor mejora ligeramente con la temperatura. Por otro lado, la mayor temperatura del vapor ayuda a reducir el contenido de humedad en los álabes de en los últimos pasos, permitiendo aumentar el vacío en el condensador incrementando con ello aún más la potencia.

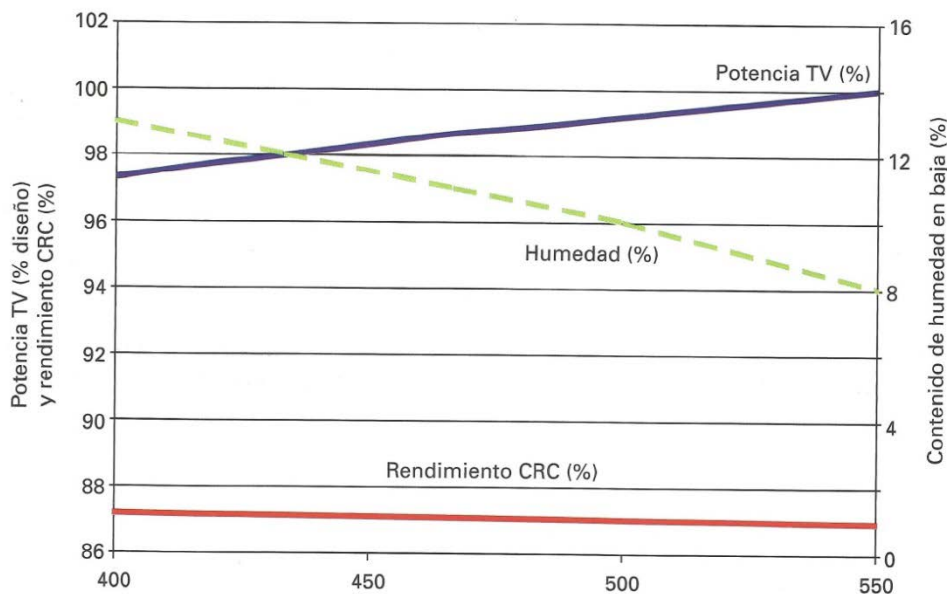


Fig 45. Ciclo combinado gas-vapor con un nivel de presión.  
Relación entre la carga de la turbina de vapor, el rendimiento de la caldera y la variación del contenido en humedad del vapor en la última rueda para diferentes temperaturas de vapor.

#### Temperatura del agua de alimentación.

El rendimiento de la caldera de recuperación aumenta cuanto menor es la temperatura del agua a la entrada del economizador, ya que es la forma de reducir la temperatura de salida de los gases hacia la chimenea. Por esta razón, no existen calentadores de agua en un ciclo combinado y sólo se calienta el agua de alimentación en el desgasificador o en el condensador con el fin de reducir la solubilidad de los gases en el agua y eliminarlos, bien en el desgasificador o a través del sistema de vacío del condensador. La baja temperatura de agua de alimentación es una característica particular de las centrales de ciclo combinado comparadas con las de caldera convencional, aumentan la eficiencia del ciclo calentando el agua de alimentación por medio de múltiples extracciones de vapor de la turbina.

El calentamiento del agua en el desgasificador tiene lugar en condiciones normales de operación a partir de una extracción de vapor de la turbina y en los arranques con vapor procedente del calderín. Otro de los objetivos es reducir la solubilidad de los gases no condensables ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ , etc.) en el agua y eliminarlos en su mayor parte a través del sistema de vacío en el condensador.

Existen otras soluciones. Por ejemplo recircular agua caliente desde la salida del economizador para calentar el agua en el desgasificador, evitando así la extracción de vapor de la turbina incrementando su potencia.

Debe haber un equilibrio entre coste y eficiencia, siendo la solución óptima la que mejor se adecue en función del beneficio que aporte la mayor producción en la turbina de vapor frente al mayor coste de aumentar la superficie del economizador.



## 5. Ciclos combinados con dos niveles de presión.

En el ciclo combinado gas-vapor con un nivel de presión la temperatura de salida de gases se encuentra alrededor de 120°C. Con el fin de reducir esta temperatura, las pérdidas por calor sensible y mejorar el rendimiento del ciclo termodinámico reduciendo las pérdidas en el acoplamiento de los ciclos Brayton y Rankine, se puede aumentar a dos los niveles de presión de vapor en la caldera. Comparado con el ciclo combinado gas-vapor de un nivel de presión, las pérdidas en la chimenea se reducen, la energía aprovechada en la turbina de vapor aumenta. Por el contrario, las pérdidas en el condensador se incrementan debido al mayor flujo de vapor a condensar.

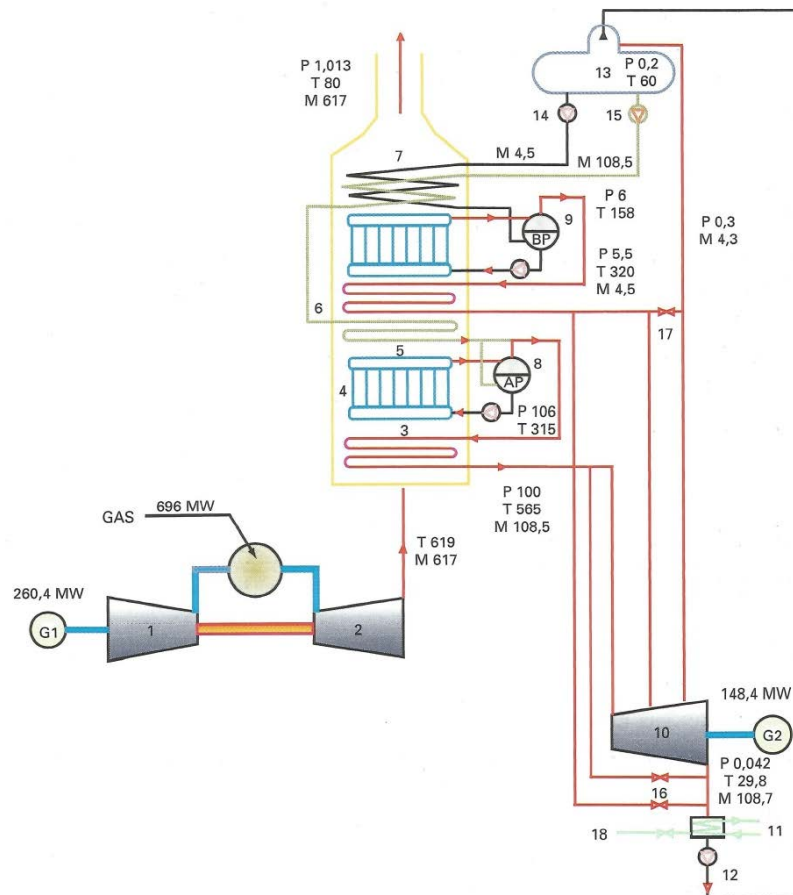


Fig 46. Ciclo Rankine con dos niveles de presión de un ciclo combinado gas-vapor. (12)

Presiones (P) bar, Temperaturas (T) °C y gastos másicos (M) Kg/s

Leyenda: (1) Compresor (2) Turbina de Vapor (3) Sobrecalentador alta presión (4) Evaporador alta presión (5) Economizador alta presión (6) Sobrecalentador baja presión (7) Economizador alta/baja presión (8) Calderín alta presión (9) Calderín baja presión (10) Turbina de vapor (11) Condensador (12) Bomba condensado (13) Desgasificador (14) Bomba de agua de alimentación alta presión (15) Bomba de agua de alimentación baja presión (16) By-pass de vapor al condensador (17) Suministro de vapor al desgasificador en los arranques (18) reposición de agua al ciclo

Para la misma turbina de gas y en el ciclo con dos niveles de presión, además del mismo caudal, presión y temperatura en el vapor de alta presión se obtiene un suplemento adicional de vapor a menor presión y temperatura. Ello se debe a que en el nivel de baja presión, por la menor presión y temperatura de saturación, se puede aprovechar de manera más eficiente el calor sensible de los gases de menor temperatura y, de este modo, incrementar el trabajo producido en la turbina de vapor.

Las condiciones de diseño para un nivel de presión son válidas en este caso con algunas diferencias.

#### Presiones de vapor

La presión del vapor de alta presión debe ser elevada para obtener la mayor diferencia de entalpía que maximice la potencia en la turbina de vapor, teniendo en cuenta el vacío del condensador y el grado de humedad en la última rueda y según los criterios expuestos para un nivel de presión. Por otra parte, la presión de vapor de baja presión debe ser pequeña para poder aprovechar el calor sensible de los gases a baja temperatura durante el proceso de evaporación, pero no más de lo necesario, ya que disminuiría el salto entálpico en la turbina, aumentaría el flujo de vapor y encarecería el coste de algunos equipos.

Por estas razones se establece la presión del vapor de alta presión en unos 100 bares y la de baja alrededor de 5 bares.

Mejora la potencia en la turbina de vapor a medida que disminuye la presión del nivel de baja presión. Sin embargo, esta mejora es tan pequeña que no compensa el mayor encarecimiento de la turbina de vapor y su equipamiento que se produce al aumentar el flujo de vapor.

#### Temperatura de vapor

A diferencia del ciclo con un solo nivel de presión, en el ciclo con dos niveles de presión la potencia de la turbina de vapor aumenta cuanto mayor es la temperatura del vapor de alta presión- véase Figura 47. Esto se debe a que, por una parte, aumenta la entalpía del vapor de entrada a la turbina de alta presión, y por otra la menor producción de vapor en alta presión se recupera en el evaporador de baja presión. Asimismo, un aumento en la temperatura del vapor de baja presión tiene sólo un ligero aumento en la potencia de la turbina de vapor, como ocurre en el ciclo con un nivel de presión.

Desde un punto de vista de la termodinámica, y dado que en estos ciclos el proceso de recuperación de calor mejora, el aumento de la temperatura de vapor da lugar a una mayor temperatura media del foco caliente del ciclo de Rankine y a un incremento en el rendimiento del ciclo combinado gas-vapor.

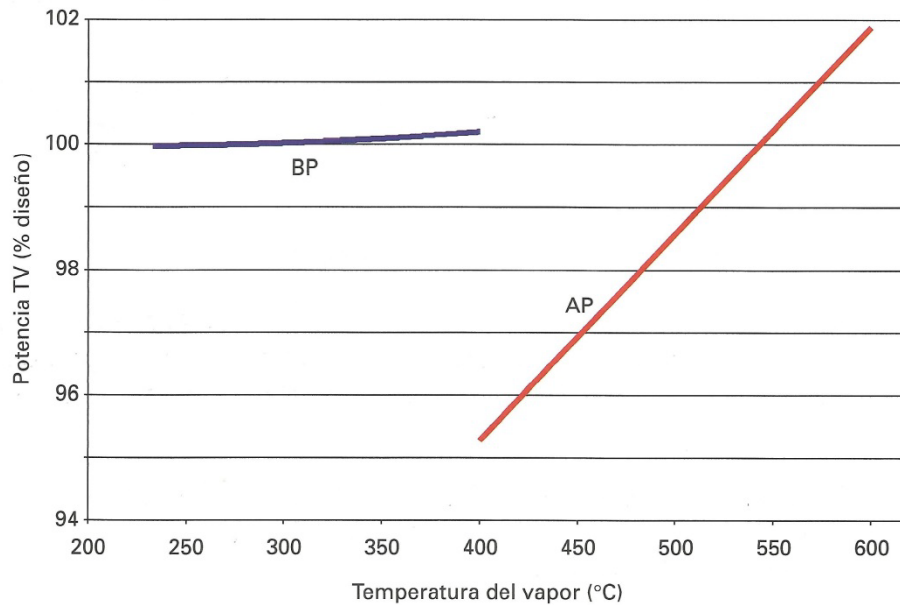


Fig 47. Relación entre potencia de la turbina de vapor y temperaturas del vapor para un ciclo combinado gas-vapor con dos niveles de presión.

## 6. Tecnología de los elementos del ciclo de vapor

### 6.1 Turbina de gas

Optimización de las turbinas de gas:

- Aumento de la temperatura media de combustión  
Trae consigo un aumento de la temperatura media del foco caliente, y por tanto, un incremento de rendimiento de la turbina de gas.
- Reducción de la temperatura del aire de admisión  
Esto da lugar a una mayor densidad del aire, mayor masa, introduciendo más oxígeno en la cámara de combustión. Se produce un aumento de la potencia y un mayor rendimiento por la disminución de la temperatura del foco frío.
- Disminución de la temperatura de los gases de escape  
Contribuye a la reducción de la temperatura media del foco frío, y por tanto al incremento del rendimiento del ciclo Brayton empleado. Sin embargo en un ciclo combinado, las ineficiencias asociadas a altas temperaturas de los gases de escape se compensan en parte con la recuperación de calor en la caldera, y el posterior aprovechamiento del mismo en la turbina de vapor.

- Aumento de la relación de compresión  
Se puede demostrar que si los rendimientos de las máquinas que componen la turbina de gas fuesen la unidad, el rendimiento de la turbina crecería indefinidamente aumentando la relación de compresión.

Aumentar las relaciones de compresión de las turbinas de gas permite un aumento en el rendimiento. Sin embargo estos incrementos dan lugar a menores temperaturas de los gases de escape, por lo que en un ciclo combinado hay que valorar este aspecto.

- Mejora de los componentes de la turbina de gas  
Minimización de fugas, mejoras aerodinámicas de los perfiles de los álabes (especialmente del compresor), mejoras en el sistema de refrigeración de la turbina.

## **6.2 Turbina de vapor**

Características específicas de las turbinas de vapor de ciclos combinados

El diseño de las turbinas de vapor de las centrales de ciclo combinado se basa en las turbinas de vapor empleadas en centrales convencionales. Sin embargo presentan ciertas características debido al vapor producido por los gases de escape de las turbinas de gas y las necesidades de operación de estas centrales.

Las turbinas de vapor de los ciclos combinados cuentan con ventajas que les otorgan mayor fiabilidad comparadas con las grandes máquinas de los ciclos térmicos convencionales. Esto se debe a que normalmente operan con condiciones de vapor más moderadas que las centrales convencionales, especialmente con la presión de vapor. Esto da lugar a diseños de turbina de vapor más sencillos.

- Operación cíclica  
La capacidad de operación cíclica de los ciclos combinados exige en las turbinas de vapor diseños geométricos especiales que reduzcan las fatigas térmicas en los puntos sometidos a mayor temperatura, así como elegir muy cuidadosamente las tolerancias axiales que permitan grandes expansiones diferenciales entre el rotor y la carcasa durante los arranques, paradas y subidas rápidas de carga, sin comprometer las pérdidas por fugas entre etapas ni llegar a situaciones de bloqueo del rotor por rozamiento con las partes estáticas de la turbina.
- Extracciones de vapor  
La generación de vapor en varios niveles de presión, aumenta de forma considerable el caudal de vapor existente en la turbina en comparación con los ciclos térmicos habituales.

El caudal de vapor en el escape de una turbina de baja de un ciclo combinado de tres niveles de presión puede ser hasta un 13% superior al caudal de admisión de la turbina de alta. Esto representa una gran diferencia con respecto a las plantas térmicas convencionales, en las que el caudal de escape de baja presión es aproximadamente de un 25 a un 30% inferior al de admisión de alta como consecuencia de las extracciones intermedias.

- Escape de la turbina de vapor

El dimensionamiento de éste en un ciclo combinado es especialmente de gran importancia, ya que el vapor de escape hacia el condensador contiene una gran cantidad de energía cinética aprovechable para optimizar el ciclo.

La temperatura ambiente tiene un gran efecto en los ciclos combinados. El caudal y la velocidad del vapor en el anillo de escape dependen de la cantidad de vapor a la salida de la caldera de recuperación y de la presión de escape. A temperaturas ambiente inferiores a las de diseño, la potencia de la turbina de gas y la generación de vapor en la caldera de recuperación superarían ampliamente el punto de diseño del ciclo. Por otro lado, el vacío del condensador depende de la temperatura del circuito de refrigeración. A bajas temperaturas, la presión en el condensador disminuye, aumentando la velocidad del vapor en el anillo de escape. El diseño de la turbina de vapor debe soportar estas variaciones para mantener la presión y la velocidad en el anillo de escape dentro de límites tolerables.

A temperatura ambiente alta el efecto es el contrario. El caudal de gases de la turbina de gas y de la producción de vapor en la caldera de recuperación disminuye considerablemente, y por tanto la velocidad en el anillo de escape de la turbina de vapor. Esto se exalta aún más por el incremento de la presión en el condensador debido a una menor capacidad de refrigeración, que reduce más aún la velocidad en el anillo de escape y el volumen específico del vapor.

También ha de tenerse en cuenta si existe post-combustión (aumento de la temperatura y de caudal de gases de escape en la caldera pueden alterar las condiciones y caudal de vapor) y cogeneración (la extracción de vapor reduce el caudal que llega al escape de la turbina).

Las máquinas con grandes secciones de escape se comportan bien a bajas presiones de condensación mientras que las secciones pequeñas tienen mejor rendimiento con presiones de condensación altas.

### **6.3 La caldera de recuperación de calor**

Las calderas de recuperación de calor - Heat Recovery Steam Generator o HRSG siendo sus siglas en inglés- pueden clasificarse según sean calderas con o sin post-combustión y, a su vez, cada una de ellas, atendiendo a su configuración geométrica, en calderas horizontales o verticales.

- Calderas con o sin post-combustión

La caldera sin post-combustión es el tipo más común de caldera utilizada en los ciclos combinados. Esencialmente es un intercambiador de calor en el que se transfiere el calor de los gases al circuito del ciclo Rankine por convección.

En lo que se refiere a las calderas con post-combustión, aunque pueden construirse calderas de recuperación con quemadores y aporte de aire adicional, normalmente las modificaciones simplemente se limitan a la instalación de quemadores en el conducto de gases a la entrada de la caldera. Ello permite que se pueda utilizar el exceso de oxígeno de los gases de escape de la turbina, sin sobrepasar temperaturas admisibles para la placa de protección interna del aislamiento (temperaturas inferiores a 800°C) y sin modificar en gran medida la distribución de superficies de intercambio de la caldera sin post-combustión. Estas calderas normalmente llevan atemperadores de agua pulverizada para regular la temperatura del vapor.

- Calderas de recuperación horizontales

La caldera horizontal es aquella en la que los gases, a la salida de la turbina, siguen una trayectoria horizontal a través de los distintos módulos de sobrecalentamiento, recalentamiento, vaporización y calentamiento de agua, hasta su conducción a la chimenea de evacuación.

Los tubos en los que se produce la transferencia de calor son verticales, aleteados y el proceso de evaporización tiene lugar por circulación natural, aprovechando la diferencia de densidad existente entre el agua del tramo de bajada y la mezcla de agua-vapor del tramo de subida.

En este tipo de calderas, los tubos verticales están autosoportados, colgando de los calderines y colectores situados en la parte alta de la caldera. No necesitan estructura de soporte, siendo en conjunto una caldera más compacta y barata, ya que requiere poca estructura metálica de soporte.

Debido a la construcción compacta, gran parte de los tubos en el interior de los haces no son accesibles, por lo que en caso de rotura, una reparación provisional consiste en condenar el tubo en ambos extremos, accediendo a ellos a través de ventanas abiertas en los colectores.

Otro inconveniente de este tipo de caldera es el drenaje inferior de los colectores y tubos del recalentador y sobrecalentador. Hay que tener esto en cuenta durante la construcción tanto para evitar bolsas de agua en los arranques que impidan la circulación como para conservar adecuadamente la caldera durante las paradas y evitar corrosiones producidas por el condensado estancado.

Durante el diseño se deben tener en cuenta los siguientes detalles constructivos y de operación:

- La pérdida de carga de los gases a lo largo de la caldera debe ser inferior a 300 milímetros de columna de agua.
- Debe cuidarse especialmente la calidad de los materiales empleados en los módulos más calientes.
- Deben seguirse procedimientos estrictos de soldadura y de control de calidad- radiografiado, ultrasonidos e inspección visual- especialmente en las soldaduras de los tubos verticales con los colectores de los módulos más calientes, tanto por la falta de acceso para reparaciones como por el hecho de estar sometidos a mayores tensiones térmicas susceptibles de provocar roturas.
- Debe eliminarse las tensiones residuales de las curvas de los tubos a 180°C y las durezas iniciadoras de las grietas.

Durante la fase operacional de estas centrales, se debe tener en cuenta:

- Debe seguirse un procedimiento estricto de conservación durante periodos de paradas prolongadas.
- Se deben establecer procedimientos periódicos de limpieza química.
- Debe seguirse el procedimiento de operación en arranques rápidos.
- Se debe disponer de un plan de inspecciones periódicas en aquellas soldaduras de tubo a colector sometidas a mayor grado de fluencia o fatiga térmica (colectores de salida del sobrecalentador y recalentador y colector de entrada al economizador).
- Deben vigilarse cuidadosamente los parámetros químicos del agua de alimentación, especialmente el contenido de oxígeno y la posible contaminación por roturas de tubos en el condensador.
- En las revisiones mayores se deben inspeccionar interiormente algún tubo de los evaporadores en la parte alta, para ver si se han formado depósitos salinos que impidan una correcta transmisión del calor.
- Se deben respetar las rampas de subida y bajada de temperaturas recomendadas por el fabricante. Normalmente no deben de sobrepasar los 7°C/minuto desde 380°C hasta 560°C en la subida y desde 560°C hasta 320°C en las bajadas de carga.
- Debe mantenerse un flujo continuo de agua en el economizador durante los arranques para evitar choques térmicos en el colector de entrada. Asimismo, debe controlarse la presión en el economizador a bajas cargas para evitar la formación de vapor.
- Debe vigilarse que los indicadores de tensión de los soportes de las tuberías principales estén dentro del rango de valores admisibles.

- Calderas de recuperación verticales

Este tipo de calderas constan de una estructura sobre la que se apoyan los calderines y de la que cuelgan los soportes de los haces horizontales de tubos. En estas calderas, los tubos dilatan mejor, no están sometidos a tensiones térmicas tan elevadas, y son más accesibles para inspección y mantenimiento.

Algunas calderas verticales tienen circulación forzada, otras circulación asistida en los arranques, y la tendencia es a diseñarlas con circulación natural.

En este tipo de calderas el aislamiento suele ser interior, con protección de la capa aislante, o mixto, con recubrimiento interno de fibra cerámica en la parte superior donde los gases son más fríos.

Aunque operacionalmente estas calderas no son tan especiales, las exigencias de control de calidad durante la construcción y la pureza del agua de alimentación son requisitos similares a los de las calderas horizontales, así como las limitaciones y precauciones en subidas y bajadas de carga.

La forma normal de operación en este tipo de calderas (también aplicable a calderas horizontales) es en “presión deslizante”, donde la presión del vapor fluctúa de acuerdo con el flujo de vapor, permaneciendo completamente abiertas las válvulas de la turbina. Esta forma de operación maximiza el rendimiento de la caldera a cargas parciales, ya que si decrece la producción de vapor- al reducirse el caudal y la temperatura de los gases de escape de la turbina de gas- también se reduce la presión, y con ella la temperatura de saturación, con lo que se consigue una alta vaporización y la recuperación de la mayor parte de la energía de los gases. La pérdida de carga se limita a valores similares a los de las calderas horizontales-200 a 300 milímetros de columna de agua-, condicionando el número de aletas en los tubos.

## **7. Aplicaciones y eliminación del $CO_2$**

Una vez que el  $CO_2$  es separado de la corriente de gas, tiene que ser utilizado o almacenado. Por el momento, el uso más popular de  $CO_2$  es la “Recuperación de Petróleo Mejorada” (EOR- Enhanced Oil Recovery) en yacimientos agotados (Koljonen et al., 2004). En el caso del EOR, la inyección de  $CO_2$  aumenta la movilidad del crudo que ayuda a su retirada de yacimientos agotados (Blok et al., 1997). Un enfoque similar puede aplicarse en campos de gas natural, donde la inyección de  $CO_2$ , podría permitir una mayor extracción del gas (McKee, 2002).

El  $CO_2$  también tiene algún uso industrial en áreas como: la producción de alimentos, la industria química, la lucha contra incendios, las factorías de peces, agricultura en invernaderos ó disolvente supercrítico en el procesamiento de caucho y plásticos.



Sin embargo, las estimaciones muestran que el uso global de  $CO_2$  es muy pequeño en comparación con la cantidad total de  $CO_2$  emitida anualmente (granito y O'Brien, 2005; Koljonen et al., 2002).

Por tanto, el  $CO_2$  capturado debe almacenarse o eliminarse de forma permanente en lugares indicados para ello (granito y O'Brien, 2005). Respecto a esto, los yacimientos poco activos de petróleo y gas activos, así como las minas y yacimientos de carbón, la carbonatación mineral, los acuíferos salinos y en las profundidades de los océanos son lugares subterráneos a gran escala para el almacenamiento de  $CO_2$ .

Los yacimientos de carbón a gran profundidad que no pueden ser explotados proporcionan otra alternativa para el almacenamiento de  $CO_2$ , con la ventaja añadida de la recuperación de metano de capas de carbón. Esto se debe a que el carbón tiene una afinidad mayor para la adsorción de  $CO_2$  que para el metano desplazado. Por ello se puede almacenar aproximadamente el doble de cantidad de  $CO_2$  con las siguientes ventajas añadidas: recuperación de metano mejorada y mayor seguridad de la mina (Koljonen et al., 2002).

Por otro lado, la roca ígnea compuesta de óxido de magnesio junto con sílice y alúmina forman silicatos de aluminio, que pueden reaccionar con  $CO_2$  formando un material sólido, estable y de larga vida. Esta reacción se produce de forma natural durante largos períodos de tiempo. Sin embargo esta técnica necesita ser mejorada para acelerar la reacción y que de esta forma pueda emplearse como método para la captura de  $CO_2$ .

La técnica de  $CO_2$  presurizado que se disuelve en el agua salina de acuíferos profundos ya ha sido implementada para secuestrar el  $CO_2$  producido a partir de los procesos de endulzamiento de gas natural. Por ejemplo, en un campo de gas natural, operado por la compañía Statoil, un millón toneladas de  $CO_2$  fueron secuestradas por año a 3000 pies por debajo del Mar del Norte (Halmann y Steinberg, 2000). El  $CO_2$  puede ser desechado en el mar mediante dos métodos principales:

-El primer enfoque implica la disolución de  $CO_2$  mediante inyección aproximadamente a 1500 metros de profundidad. En estas condiciones, con presiones por encima de 50 bares, se especula que el  $CO_2$  líquido se disuelve con agua de mar. La solución resultante alcanza una densidad más alta que la de agua de mar y el  $CO_2$  líquido se hunde.

-Un segundo método propuesto es inyectar el  $CO_2$  a 3000 metros bajo el nivel del mar. La presión en estas condiciones es lo suficientemente grande como para formar una fase de  $CO_2$  líquido con una densidad mayor que la del agua marina (Halmann y Steinberg, 2000).

Por ello, a estas profundidades del mar los restos de  $CO_2$  producen la formación de "lagos de  $CO_2$ " en el fondo del océano.

De acuerdo con los estudios, el almacenamiento de  $CO_2$  bajo el océano ofrece la mayor capacidad, en comparación con otros lugares de almacenamiento posibles (y Halmann Steinberg, 2000). Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que en las profundidades del océano la eliminación de  $CO_2$  trae riesgos potenciales para la vida marina y medio ambiente. Por tanto requiere investigación adicional evaluar los riesgos de esta técnica.

En cuanto a la captación de  $CO_2$ , los factores ambientales, escenarios de salud y la seguridad se pueden ver afectados por la tasa de fugas de  $CO_2$ , que afectan según sea la concentración, duración de la exposición, topografía del lugar y condiciones atmosféricas. Además sucesos naturales como los terremotos y las erupciones volcánicas también pueden representar un riesgo para el almacenamiento de  $CO_2$  debido a que pueden crear grandes y repentinas fugas de  $CO_2$  subterráneas.

## 8. Imagen ampliada del ciclo combinado

